

# Synthese und Reaktivität von niedervalenten Zinkverbindungen

## **Dissertation**

Zur Erlangung der Doktorwürde der

Fakultät für Chemie

an der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Sebastian Gondzik, M.Sc.

Geboren in Tichau/ Polen

**2015**



**Für meine Eltern und meine Freundin**

*„Durch die Leidenschaft lebt der Mensch,  
durch die Vernunft existiert er bloß.“  
(Nicolas Chamfort)*



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2011 bis Oktober 2014 an der Universität Duisburg-Essen im Institut Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. Stephan Schulz angefertigt.

Referent: Prof. Dr. Stephan Schulz

Korreferent: Prof. Dr. Malte Behrens

Vorsitzende: Dr. Ulrike Telgheder

Disputationstermin: 01.04.2015



## **Inhaltsverzeichnis**

Tabellenverzeichnis .....	5
Schemaverzeichnis.....	6
Abbildungsverzeichnis.....	9
Abkürzungsverzeichnis .....	11
1. Einleitung.....	13
1.1 Niedervalente Hauptgruppenmetallverbindungen.....	13
1.2 Niedervalente Verbindungen mit Elementen der 2. und 12. Gruppe .....	15
1.2.1 Niedervalente Zinkverbindungen .....	17
2. Ziel der Arbeit .....	34
3. Theoretischer Teil.....	36
3.1 Reaktionen mit H-aziden Substanzen.....	37
3.1.1 Synthese neuer Zn(I)-Verbindungen durch Ligandensubstitution und Optimierung bzw. neue Syntheserouten bereits vorhandener Zn(I)- Verbindungen.....	37
3.1.2 Reaktionen mit sauren Metallhydriden.....	41
3.1.3 Synthese von $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$ .....	43
3.2 Zn(I)-Verbindungen als Reduktionsmittel.....	48
3.2.1 Reaktionen von Zn(I)-Verbindungen mit Gruppe 14-Aziden und Synthese des ersten Zn-Hexazenkomplexes .....	50
3.2.2 Folgechemie des Hexazenkomplexes .....	58
3.2.3 Reaktionen mit elementaren Chalkogeniden.....	62
3.2.4 Reaktionen mit Diphenyl-Dichalkogeniden.....	70
3.2.5 Folgechemie der Zinkchalkogenide.....	74
3.2.6 Reaktionen mit $\text{E}_2\text{Et}_4$ (E= Sb, Bi).....	82
4. Zusammenfassung und Ausblick .....	84
5. Summary and Perspective.....	91
6. Experimenteller Teil.....	97

6.1	Arbeitstechniken.....	97
6.2	Verwendete Chemikalien.....	97
6.3	Analytische Methoden.....	99
6.3.1	NMR-Spektroskopie .....	99
6.3.2	Schmelzpunktbestimmung .....	102
6.3.3	Infrarotspektroskopie .....	102
6.3.4	Röntgenbeugung .....	104
6.3.5	Zyklovoltametrie .....	106
6.3.6	DSC/TGA.....	110
6.4	Präparative Arbeiten.....	112
6.4.1	Synthese von Pentamethylcyclopentadien Cp*H .....	112
6.4.2	Synthese von Kaliumpentamethylcyclopentadienyl Cp*K.....	115
6.4.3	Synthese von Zinkocen Cp* <sub>2</sub> Zn (2).....	116
6.4.4	Synthese von Dizinkocen Cp* <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> (1) .....	117
6.4.5	Synthese von Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> (6).....	118
6.4.6	Synthese von MesnacnacZn-ZnCp* (8).....	119
6.4.7	Synthese von Dippnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> .....	120
6.4.8	Synthese von Tp <sup>Me</sup> Zn-ZnCp* (9) .....	121
6.4.9	Synthese von Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	122
6.4.10	Reaktion von Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> mit <sup>t</sup> Bu-Pyridin .....	123
6.4.11	Synthese von Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (dmap) <sub>2</sub> (10) .....	124
6.4.12	Synthese von [MesnacnacZnN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	125
6.4.13	Synthese von [MesnacnacZnN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	126
6.4.14	Synthese von (MesnacnacZn) <sub>2</sub> (μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -PhN <sub>6</sub> Ph) (12).....	127
6.4.15	Synthese von (MesnacnacZn)(μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -PhN <sub>6</sub> Ph)(ZnMe) .....	128
6.4.16	Synthese von (MesnacnacZn)(μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -PhN <sub>6</sub> Ph)(AlMe <sub>2</sub> ) .....	129
6.4.17	Synthese von (MesnacnacZn)(μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -PhN <sub>6</sub> Ph)Li.....	130
6.4.18	Reaktion von (MesnacnacZn)(μ-η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -PhN <sub>6</sub> Ph)Li + MesnacnacZnCl.....	131



6.4.19	Synthese von $(\text{MeZn})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})\text{Li}$ .....	132
6.4.20	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Zn}_2 + \text{S}_8$ .....	134
6.4.21	Synthese von $[\text{MesnacnacS}]_2\text{Zn}$ (13) .....	135
6.4.22	Synthese von $[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{N-Ph})_2]\text{ZnMe}$ (14) .....	136
6.4.23	Synthese von $[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{N-Dipp})_2]\text{ZnMe}$ (15) .....	137
6.4.24	Reaktion von $[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{N-Ph})_2]\text{ZnMe}$ mit $\text{S}_8$ .....	138
6.4.25	Reaktion von $\text{MesnacnacZnMe} + \text{S}_8$ .....	139
6.4.26	Synthese von $[\text{MesnacnacZn-SePh}]_2$ (16) .....	140
6.4.27	Synthese von $[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$ (17) .....	141
6.4.28	Synthese von $[\text{MesnacnacZn-SPh}]_2$ (18) .....	142
6.4.29	Synthese von $[\text{MesnacnacZnOH}]_2$ (19) .....	143
6.4.30	Synthese von $[\text{MesnacnacZnOEt}]_2$ (20) .....	144
6.4.31	Synthese von $[\text{MesnacnacZnO}_2\text{SePh}]_2$ (21) .....	145
6.4.32	Synthese von $[\text{MesnacnacZnOH}]_2$ (19) .....	146
6.4.33	Synthese von $[\text{MesnacnacZnOEt}]_2$ (20) .....	147
6.4.34	Synthese von $[\text{MesnacnacZnO}_2\text{TePh}]_2$ (22) .....	148
6.4.35	Reaktion von $[\text{MesnacnacZnTePh}]_2 + \text{S}_8$ .....	149
7.	Literaturverzeichnis .....	150
8.	Verbindungsverzeichnis .....	161
9.	Danksagung .....	162
10.	Kristallographischer Anhang .....	164
10.1	Kristallstruktur von $\text{ZnCl}_2(\text{dmap})_2$ (11) .....	164
10.2	Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})$ (12) .....	166
10.3	Kristallstruktur von $[\text{MesnacnacS}]_2\text{Zn}$ (13) .....	168
10.4	Kristallstruktur von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N=Ph})_2]\text{ZnMe}$ (14) .....	170
10.5	Kristallstruktur von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N=Dipp})_2]\text{ZnMe}$ (15) .....	172
10.6	Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn-SePh}\}_2$ (16) .....	174
10.7	Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn-OEt}\}_2$ (20) .....	176

10.8	Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn-SePh}(\text{O}_2)\}_2$ (21) .....	178
10.9	Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn-SePh}(\text{O}_2)\}_2$ (22) .....	180
11.	Lebenslauf.....	182
12.	Promotionsliste.....	184

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Metall-Metall-Bindungslängen von M(I)-Verbindungen (M= Zn, Cd, Hg), die durch Wurtz-analoge Kupplungsreaktionen synthetisiert wurden. ....	21
Tabelle 2: Ergebnisse der Reaktivitätsuntersuchungen von Cp* <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit unterschiedlichen Verbindungen. <sup>[56]</sup> .....	23
Tabelle 3: Reaktivität von 1 und 6 in Gegenwart von organischen Molekülen. ....	49
Tabelle 4: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 12. ....	55
Tabelle 5: Ladungsaufteilung in der Hexazeneinheit. ....	56
Tabelle 6: Vergleich der spezifischen IR-Banden der bereits bekannten und in dieser Arbeit vorgestellten Hexazenkomplexe. ....	61
Tabelle 7: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 13. ....	65
Tabelle 8: Bindungslängen und –winkel von 14, 15 und bekannten Zink-Bisiminophosphorankomplexen. ....	68
Tabelle 9: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 16. ....	71
Tabelle 10: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 20. ....	75
Tabelle 11: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 22. ....	77
Tabelle 12: Bindungslängen und Bindungswinkel am Zinkatom von 22. ....	78
Tabelle 13: Bindungslängen und Bindungswinkel am Telluratom von 22. ....	78
Tabelle 14: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 21. ....	79
Tabelle 15: Bindungslängen und Bindungswinkel am Zinkatom von 21. ....	80
Tabelle 16: Bindungslängen und Bindungswinkel am Selenatom von 21. ....	80
Tabelle 17: Verwendete Chemikalien. ....	97
Tabelle 18: Chemische Verschiebungen deuterierter Lösemittel. ....	102

## Schemaverzeichnis

Schema 1: Synthese des ersten Ca(I)-Komplexes. <sup>[41]</sup>	15
Schema 2: Darstellung der ersten Mg(I)-Verbindung. <sup>[42]</sup>	15
Schema 3: Darstellung von Dizinkocen. <sup>[54]</sup>	17
Schema 4: Optimierte Darstellung von Dizinkocen. <sup>[56]</sup>	18
Schema 5: Reduktive Kupplung.	20
Schema 6: Erste Untersuchungen zur Reaktivität von Cp* <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> . <sup>[54]</sup>	22
Schema 7: Resonanzstrukturen von [ZnBi <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup> . <sup>[86]</sup>	24
Schema 8: Darstellung des basenstabilisierten Dizinkocens. <sup>[87]</sup>	26
Schema 9: Basenstabilisierung von Zn(I)-Verbindungen. <sup>[88,89]</sup>	27
Schema 10: Darstellung des Zn <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Kations. <sup>[90]</sup>	27
Schema 11: Synthese von [Cp* <sub>3</sub> Zn <sub>4</sub> (Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][BAr <sub>4</sub> <sup>F</sup> ] und [Zn <sub>2</sub> Cp*(Et <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][BAr <sub>4</sub> <sup>F</sup> ]. <sup>[91]</sup>	28
Schema 12: Reaktion von 2 mit [H(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][BAr <sub>4</sub> <sup>F</sup> ]. <sup>[92]</sup>	28
Schema 13: Synthese und mesomere Grenzstrukturen von [Zn <sub>2</sub> GaCp* <sub>6</sub> ][BAr <sub>4</sub> <sup>F</sup> ] <sub>2</sub> . <sup>[93]</sup>	29
Schema 14: Reaktion des [Zn <sub>2</sub> Cp*(Et <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> -Monokations mit Cp*Ga. <sup>[93]</sup>	29
Schema 15: Darstellung von [Mesnacnac] <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> . <sup>[94]</sup>	30
Schema 16: Reaktionen von Cp* <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit Bisimidophosphoranmethaniden. <sup>[96]</sup>	30
Schema 17: Darstellung der ersten Zn(I)-Verbindung mittels Salzeliminierung. <sup>[97]</sup>	31
Schema 18: Reaktion von 1 als Einelektronendonator. <sup>[98]</sup>	31
Schema 19: Reaktion von 1 mit GaCp*-freien M <sup>0</sup> -Komplexen. <sup>[99]</sup>	32
Schema 20: Reaktionen von 1 mit Übergangsmetallen unter Disproportionierung. <sup>[99]</sup>	32
Schema 21: Synthese des [Zn <sub>3</sub> Cp* <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> -Kations. <sup>[93]</sup>	32
Schema 22: Koordination von 1 an CuCp* unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung. <sup>[93]</sup>	32
Schema 23: Synthese von Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	34
Schema 24: Synthese bimetallischer Zinkkomplexe.	34
Schema 25: Reaktion von Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit Lewis-Säuren.	36
Schema 26: Möglicher Mechanismus der Reaktion von 6 mit Lewis-Säuren.	36
Schema 27: Synthese einer heteroleptischen Zn(I)-Verbindung mittels H-azider Ligandensubstitution.	37
Schema 28: Synthese einer heteroleptischen Zn(I)-Verbindung mittels Salzeliminierung.	38
Schema 29: Bekannte Syntheseroute von Dippnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> . <sup>[76]</sup>	39
Schema 30: Synthese von Dippnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit DippnacnacH.	40
Schema 31: Synthese von Dippnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit DippnacnacK.	40

Schema 32: In der Literatur bekannte Reaktionen von sauren Metallhydriden. <sup>[107-109]</sup>	41
Schema 33: Synthese des Zn-Re-Komplexes.	41
Schema 34: Synthese des basenstabilisierten Re-Zn-Komplexes.	42
Schema 35: Disproportionierungsreaktion der niedervalenten Zinkspezies.	42
Schema 36: Synthese des heteroleptischen Zn-Re-Komplexes.	43
Schema 37: Synthese von MgCl in der Gasphase. <sup>[113]</sup>	44
Schema 38: Nasschemische Synthese von Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	44
Schema 39: Synthese des <sup>t</sup> BuPy-stabilisiertem Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	45
Schema 40: Synthese des dmap-stabilisiertem Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	45
Schema 41: Reaktion von 1 mit elementarem Iod. <sup>[56]</sup>	48
Schema 42: Reaktionen einer Zn(I)-Verbindung mit Phenylacetylen. <sup>[83]</sup>	49
Schema 43: Reaktion einer Zn(I)-Verbindung mit Alkylhalogeniden. <sup>[104]</sup>	49
Schema 44: Redoxreaktionen von Mg(I)-Verbindungen. <sup>[115-120]</sup>	50
Schema 45: Reaktionen von metallorganischen Verbindungen mit Aziden. <sup>[116,122,123]</sup>	51
Schema 46: Reaktion von Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit Me <sub>3</sub> M-N <sub>3</sub> . <sup>[125]</sup>	53
Schema 47: M-M-Kopplung durch Mg(I)-Verbindungen. <sup>[117]</sup>	53
Schema 48: Darstellung des ersten Zink-Hexazenkomplexes.	54
Schema 49: Mögliche Zersetzung von 12.	57
Schema 50: Reaktion von 12 mit ZnMe <sub>2</sub> .	58
Schema 51: Metallaustausch in Trisamidinen. <sup>[129]</sup>	59
Schema 52: Reaktion von 12 mit AlMe <sub>3</sub> .	59
Schema 53: Reaktion von 12 mit zwei Äquivalenten MeLi.	60
Schema 54: Reaktionsschema von 12 mit MeLi.	60
Schema 55: Chemie der Hexazenkomplexe.	62
Schema 56: Bekannte Insertionsreaktionen elementarer Chalkogene in Metall-Metall Bindungen niedervalenter Verbindungen. <sup>[130-134]</sup>	63
Schema 57: Insertionsreaktionen von elementaren Chalkogenen bzw. Chalkogenphosphoranen.	63
Schema 58: Reaktion von Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit elementarem Schwefel.	64
Schema 59: Oxidation den Backbonekohlenstoffs in Cu(I)-Komplexen. <sup>[150]</sup>	66
Schema 60: Synthese eines Disulfidokomplexes. <sup>[150]</sup>	66
Schema 61: Synthese von 13 und 14.	67
Schema 62: Reaktionen von LZn-Me mit elementarem Schwefel.	69
Schema 63: Synthese von 16.	70

Schema 64: Darstellung von [MesnacnacZn-TePh] <sub>2</sub> .....	72
Schema 65: Darstellung von [MesnacnacZn-SPh] <sub>2</sub> .....	73
Schema 66: Reaktionen der Zinkchalkogenide mit EtOH bzw. H <sub>2</sub> O. ....	74
Schema 67: Darstellung der Oxochalkogenide. ....	76
Schema 68: Darstellung der metallierten tellurigen Thiosäure. ....	81
Schema 69: Darstellung von 13 aus 17 und elementarem Schwefel. ....	81
Schema 70: Darstellung eines Komplexes mit einer Zn-E-Bindung. ....	82
Schema 71: Disproportionierungsreaktionen der niedervalenten Metallspezies. ....	82
Schema 72: Disproportionierungsreaktionen der niedervalenten Metallspezies. ....	83
Schema 73: Neue Syntheseroute von Dippnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> .....	84
Schema 74: Disproportionierungsreaktion von Cp* <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit Cp <sub>2</sub> ReH. ....	85
Schema 75: Synthese von 10. ....	85
Schema 76: Synthese von [MesnacnacZn-N <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> . ....	86
Schema 77: Reaktionsschema der Hexazenkomplexe. ....	87
Schema 78: Reaktionen von Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> mit Diphenyl-Dichalkogeniden. ....	88
Schema 79: Reaktion von 17 mit elementarem Schwefel zu 13. ....	90

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Niedervalente Hauptgruppenmetallverbindungen. <sup>[14,35,36]</sup> .....	14
Abbildung 2: Erste molekülchemische Cd-Cd-Verbindung. <sup>[47]</sup> .....	16
Abbildung 3: Dizinkocen (1) und Zinkocen (2). .....	17
Abbildung 4: Schematische qualitative Darstellung des MO-Diagramms von $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$ . <sup>[57]</sup> .....	18
Abbildung 5: Struktur von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$ . <sup>[56]</sup> .....	19
Abbildung 6: Weitere Zn-Zn-Verbindungen. <sup>[71-79]</sup> .....	20
Abbildung 7: Kristallstruktur von ${}^1_\infty\{\text{Zn}[\textit{trans}\text{-}\mu_2(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-Ge}_9)]\}^{2-}$ . <sup>[85]</sup> .....	24
Abbildung 8: MO-Diagramm von 7. <sup>[86]</sup> .....	25
Abbildung 9: ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{-Zn-Zn-Cp}^*$ .....	38
Abbildung 10: NMR-Spektren von 9. ....	39
Abbildung 11: Raman-Spektren von $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{}^t\text{Bu-Py})_2$ (links) und $\text{ZnCl}_2(\text{}^t\text{Bu-Py})_2$ (rechts). ....	45
Abbildung 12: Kristallstruktur von 11. ....	46
Abbildung 13: Raman-Spektren von $\text{ZnCl}_2(\text{dmap})_2$ (oben) und $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{dmap})_2$ (unten). ....	47
Abbildung 14: Zykelvoltamogramm von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N=Dipp})_2]\text{-Zn-Zn-Cp}^*$ . ....	48
Abbildung 15: IR-Spektrum des Produkts aus der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .....	52
Abbildung 16: Kristallstruktur von 12. <sup>[125]</sup> .....	54
Abbildung 17: Resonanzstrukturen des Hexazenliganden. ....	56
Abbildung 18: TGA von 12. ....	57
Abbildung 19: Kristallstruktur von 13. ....	64
Abbildung 20: Verzernte und unverzernte tetraedrische Anordnung. ....	65
Abbildung 21: Kristallstruktur von 14 (links) und 15 (rechts). ....	67
Abbildung 22: Kristallstruktur von $[\text{MesnacnacZn-SePh}]_2$ . <sup>[154]</sup> .....	71
Abbildung 23: Verzernte und unverzernte tetraedrische Anordnung. ....	72
Abbildung 24: Kristallstrukturen von $[\text{MesnacnacZn-OH}]_2$ (links) und $[\text{MesnacnacZn-OEt}]_2$ (rechts). <sup>[154]</sup> .....	75
Abbildung 25: Kristallstrukturen von $[\text{MesnacnacZnTePh}(\text{O})_2]_2$ (links) <sup>[154]</sup> und $[\text{MesnacnacZnSePh}(\text{O})_2]_2$ (rechts). ....	77
Abbildung 26: Darstellung der Bindungswinkel am Telluratom in 22. <sup>[154]</sup> .....	79

Abbildung 27: Kristallstruktur von 12.....	86
Abbildung 28: Kristallstruktur von 13.....	87
Abbildung 29: Kristallstruktur von 16.....	88
Abbildung 30: Kristallstrukturen von 19 (links) und 20 (rechts). ....	89
Abbildung 31: Kristallstrukturen von 21 (rechts) und 22 (links). ....	89
Abbildung 32: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers. <sup>[150]</sup> .....	102
Abbildung 33: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers. ....	104
Abbildung 34: Aufbau einer Röntgenröhre <sup>[181]</sup> .....	105
Abbildung 35: Bragg'sche Gleichung <sup>[181]</sup> .....	106
Abbildung 36: Potential-Zeit-Verlauf. <sup>[182]</sup> .....	107
Abbildung 37: Strom-Zeit-Verlauf. ....	107
Abbildung 38: Zyklovoltamogramm. ....	108
Abbildung 39: Aufbau eines Potentiostaten. <sup>[182]</sup> .....	108



## Abkürzungsverzeichnis

<i>et al.</i>	und andere	decomp.	Zersetzung
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl	BTS	Cu <sup>I</sup> -Oxid Katalysator
M	Metall	p	Kernspin
R	Organischer Rest	I	Spinquantenzahl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	μ	Magnetisches Moment
TMS	Trimethylsilyl	E	Energie
Mes	1,3,5-Trimethylphenyl	B	Magnetfeldstärke
Tp	Trispyrazolylhydroborat	ν	Frequenz
pz	Pyrazolyl	δ	Chemische Verschiebung
NHC	N-heterocyclisches Carben	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
RT	Raumtemperatur	λ	Wellenlänge
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	c	Lichtgeschwindigkeit
THF	Tetrahydrofuran	DTGS	deutiertes Triglycinsulfat
Å	Ångstrom	FT	Fourier-Transformation
MO	Molekülorbital	ATR	Attenuierte Totalreflexion
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	z.B.	zum Beispiel
DFT	Dichtefunktional-Theorie	s	Singulett
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl	m	Multipllett
Xyl	Xylol	d	Dublett
Et	Ethyl	dd	Dublett von Dubletts
TMEDA	Tetramethylethylendiamin	h	Stunde
Me	Methyl	Hz	Hertz
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	Dmp	2,6-Dimethylphenyl
X	Halogen		
dmap	4-Dimethylaminopyridin		
nacnac	(RNMeC) <sub>2</sub> CH		
IR	Infrarot		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		
ppm	parts per million		



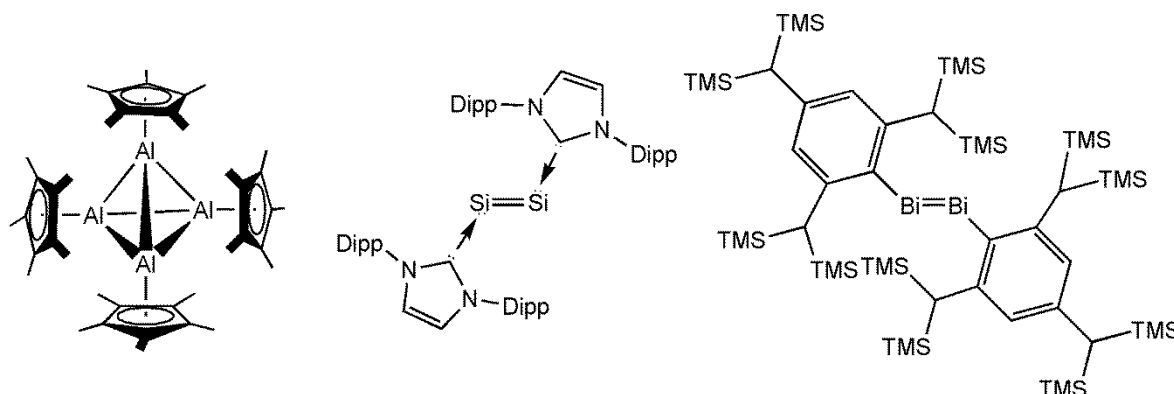
## 1. Einleitung

### 1.1 Niedervalente Hauptgruppenmetallverbindungen

Die chemische Bindung ist seit der Aufstellung der Hypothese der Elektronenpaarbindung durch *Lewis* im Jahr 1916 Gegenstand der Forschung.<sup>[1]</sup> Im Jahr 1964 publizierten *Cotten et al.* mit  $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  eine Verbindung mit einer Vierfachbindung zwischen den Rheniumatomen und widerlegten damit die Annahme, dass stabile Moleküle keine Bindungsordnung von größer als drei haben können.<sup>[2]</sup> *Power et al.* konnten kürzlich mit  $\text{Cr}_2\text{Ar}_2$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{iPr}_2)_2$ ) sogar eine Verbindung mit einer formalen Fünffachbindung isolieren und strukturell charakterisieren.<sup>[3]</sup> Kurz darauf publizierten *Kempe et al.* eine zweite Verbindung mit einer Cr-Cr-Fünffachbindung.<sup>[4]</sup> Diese Beispiele belegen, dass niedervalente Haupt- und Nebengruppenmetallverbindungen ein sehr aktuelles Forschungsfeld darstellen.

Im Bereich der subvalenten Hauptgruppenmetallverbindungen wurden in den vergangenen zwei Jahrzehnten insbesondere Verbindungen mit Metallen der Gruppe 13 (Al, Ga)<sup>[5,6]</sup>, 14 (Si, Sn)<sup>[7]</sup> und 15 (Sb, Bi)<sup>[8]</sup> intensiv untersucht. Niedervalente Verbindungen neigen zur Disproportionierung. Um die Disproportionierungsreaktion zu verhindern, muss diese kinetisch gehemmt werden. In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass zur Stabilisierung von subvalenten Verbindungen verschiedene Herangehensweisen möglich sind. Niedervalente Verbindungen können zum einen durch sterisch anspruchsvolle Liganden ( $\text{Cp}^*$ , Pyrazolyl)<sup>[9,10]</sup>, die die labile Metall-Metall-Bindung abschirmen, stabilisiert werden. Zum Anderen können chelatisierende Liganden (nacnac, Dipp-6-Dmp-Pyridinylamin)<sup>[9]</sup>, die die Koordinationssphäre der Metalle in niedervalenten Verbindungen sättigen und zusätzlich durch sterisch anspruchsvolle Reste die Metall-Metall-Bindung abschirmen, verwendet werden. Des Weiteren können niedervalente Verbindungen durch starke  $\sigma$ -Donoren (NHC) stabilisiert werden.<sup>[11]</sup> Neben der Synthese von niedervalenten Verbindungen stehen insbesondere Untersuchungen zu ihrer Struktur und Reaktivität im Mittelpunkt.<sup>[6,12,13]</sup> Besonders hervorzuheben ist hierbei die Synthese der ersten Al(I)-Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (Abbildung 1).<sup>[14]</sup> Im Jahr 1997 beschrieben *Robinson et al.* eine Verbindung mit einer Ga-Ga-Dreifachbindung ( $\text{Na}_2[\text{Mes}^*_2\text{C}_6\text{H}_3\text{GaGaC}_6\text{H}_3\text{Mes}^*_2]$ ;  $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[15,16]</sup>, die eine kontroverse Debatte um die vorliegende Bindungssituation auslöste. Während *Robinson* eine Dreifachbindung postuliert, klassifizieren andere Arbeitsgruppen die Bindung als Einfach- oder Doppelbindung.<sup>[17-22]</sup> Neben derartigen

Verbindungen sind metalloide Cluster, d.h. Verbindungen, in denen die Zahl der Metall-Metall-Bindungen die der Metall-Ligand-Bindungen übersteigt, von besonderem Interesse.<sup>[23]</sup> *Schnöckel et al.* konnten die bislang größten metalloiden Clusterverbindungen  $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{TMS}_2))_{20}]^{2-}$  und  $[\text{Ga}_{84}(\text{NTMS}_2)_2]^{x-}$  ( $x = 3, 4$ ) strukturell charakterisieren.<sup>[24-26]</sup> Während C-C-Mehrfachbindungen schon lange bekannt sind, war die Existenz bei den schweren Homologen der 14. Gruppe aufgrund der Doppelbindungsregel lange zweifelhaft.<sup>[27]</sup> 1978 berichteten *Lappert et al.* erstmals über die Synthese eines stabilen Distannans  $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$  ( $\text{R} = [(\text{TMS})_2\text{CH}]_2$ ),<sup>[28]</sup> und kurze Zeit später folgten die Isolierung und Charakterisierung des ersten Disilylens  $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) durch *West et al.*<sup>[29]</sup> Die Synthese einer C=Si-Doppelbindung durch *Brook et al.*<sup>[30]</sup> und einer P=P-Doppelbindung durch *Yoshifuji et al.*<sup>[31]</sup> stellen weitere Beispiele für Verbindungen mit Mehrfachbindungen der schwereren Homologe dar. 2004 gelangen *Sekiguchi et al.* mit  $[(^i\text{PrCHTMS}_2)\text{Si}]\text{SiSi}[\text{Si}(^i\text{PrCHTMS}_2)]$  sogar die Synthese einer Verbindung mit einer Si-Si-Dreifachbindung.<sup>[32]</sup> Seitdem konnten viele niedervalente Si-Verbindungen hergestellt werden<sup>[33,34]</sup>, wobei den Höhepunkt sicherlich die Synthese einer basenstabilisierten Si-Verbindung  $([\text{NHC}]\text{Si}=\text{Si}[\text{NHC}])$  mit Si in der formalen Oxidationsstufe 0 von *Robinson et al.* darstellt (Abbildung 1).<sup>[35]</sup> Aber auch die Synthese von niedervalenten Gruppe 15-Verbindungen, insbesondere von Verbindungen mit Bi-Bi-Mehrfachbindungen weckten immer mehr das Forschungsinteresse. Die erste strukturell charakterisierte Verbindung mit einer Bi=Bi-Doppelbindung ( $\text{TbBi}=\text{BiTb}$ ;  $\text{Tb} = 2,4,6-[(\text{TMS})_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) wurde von *Tokito et al.* im Jahr 1997 synthetisiert (Abbildung 1).<sup>[36]</sup>



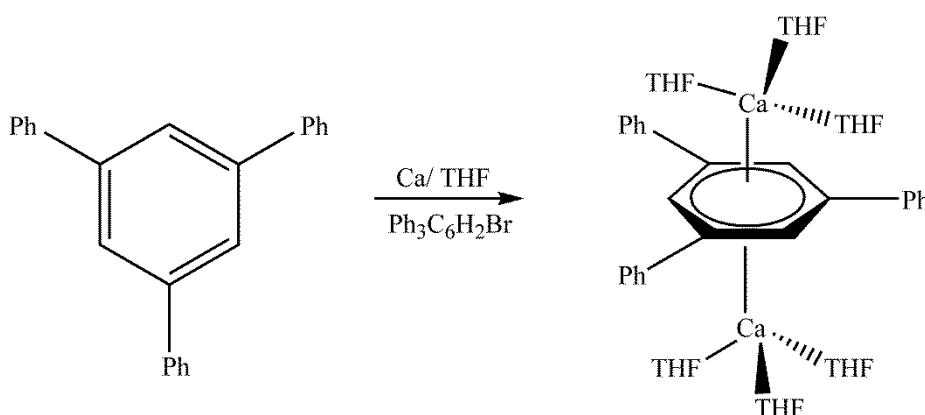
**Abbildung 1: Niedervalente Hauptgruppenmetallverbindungen.**<sup>[14,35,36]</sup>

Es folgten einige andere Bi=Bi-Verbindungen mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Liganden wie 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-Me<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>.<sup>[37-39]</sup> Kürzlich konnten *Fischer et al.* sogar zwei Bi=Bi-Verbindungen mit einem nichtklassischen Liganden  $[\text{Ga}(\text{dpp})]$  ( $\text{dpp} = \text{CH}[\text{CHMeC}(2,6-^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}]_2$ ), der isostrukturell zu einem N-

heterocyclischen Carben (NHC=  $[\text{CH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-N}]_2\text{C:}$ ) ist, isolieren und strukturell charakterisieren.<sup>[40]</sup>

## 1.2 Niedervalente Verbindungen mit Elementen der 2. und 12. Gruppe

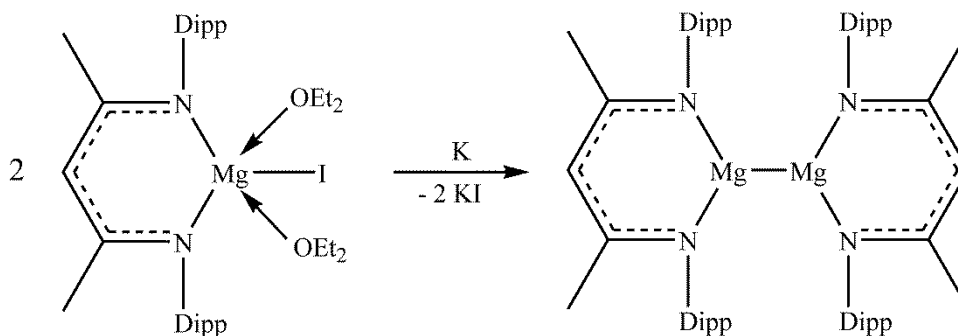
Die einzige Verbindung mit einem Calciumatom in der Oxidationsstufe +I wurde kürzlich von *Westermann et al.* synthetisiert.<sup>[41]</sup> In THF reagiert Calcium mit 2,4,6-Triphenylbenzol und 1-Bromo-2,4,6-Triphenylbenzol als Katalysator zu einem inversen Sandwichkomplex (Schema 1).



Schema 1: Synthese des ersten Ca(I)-Komplexes.<sup>[41]</sup>

Die zentrale Einheit der Ca(I)-Verbindung besteht aus einem planaren 2,4,6-Triphenylbenzol-Dianion und zwei  $\text{Ca}(\text{THF})_3$ -Einheiten, die an das Zentrum des Aromaten gebunden sind. Anhand der Bindungssituation in diesem Komplex und theoretischen Rechnungen wurde die Existenz einer Ca(I)-Verbindung postuliert.

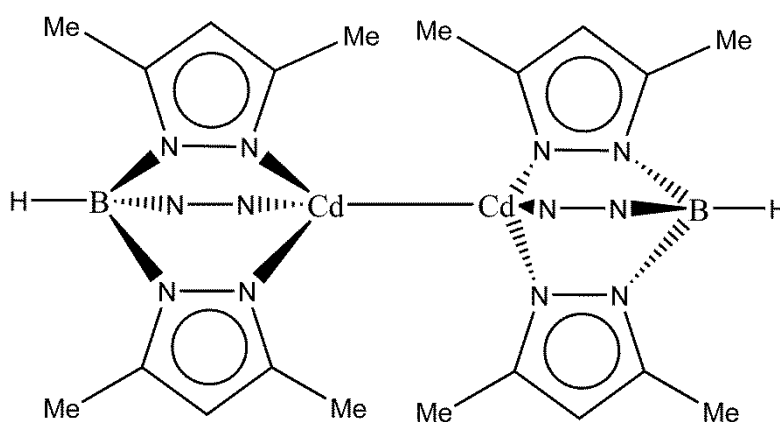
Im Jahre 2007 konnte *Jones et al.* die erste Mg(I)-Verbindung darstellen.<sup>[42]</sup> Dabei wurde der Mg(II)-Komplex  $[\text{DippnacnacMgI}(\text{OEt})_2]$  mit Kalium in einer Wurtz-analogen Kupplungsreaktion zu der Mg(I)-Verbindung reduziert (Schema 2).



Schema 2: Darstellung der ersten Mg(I)-Verbindung.<sup>[42]</sup>

Zur Klärung der Bindungssituation in  $\text{Dippnacnac}_2\text{Mg}_2$  wurden theoretische Studien durchgeführt.<sup>[43]</sup> Die Mg-Mg-Bindung wird hauptsächlich aus den  $\text{Mg}(3s)$ -Orbitalen gebildet. *Jones et al.* führten anschließend zahlreiche Reaktivitätsstudien mit  $\text{Mg(I)}$ -Verbindungen durch, die in Kapitel 3 vorgestellt werden.

Die Elemente der 12. Gruppe Zn, Cd und Hg und die Elemente der 2. Gruppe treten meistens in der Oxidationsstufe +II auf. Beim Quecksilber ist der Oxidationszustand +I dagegen schon lange bekannt, wie z. B. in  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , dem sogenannten "Kalomel". Die meisten bekannten Hg-Hg-Verbindungen, die bislang charakterisiert wurden, sind allerdings ionisch aufgebaut.<sup>[44]</sup> Über die Synthese des ersten zweifach koordinierten zweikernigen Hg(I)-Komplex des Typs  $\text{RHg-HgR}$  (mit  $\text{R} = [(\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2)_3\text{Si}]_2$ ) berichteten *Klinkhammer et al.*<sup>[45]</sup> Bei Zink und Cadmium tritt der Oxidationszustand +I wesentlich seltener auf. Die erste  $\text{Cd}_2^{2+}$ -Verbindung  $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$  wurde durch *Corbett et al.* im Jahr 1956 synthetisiert und strukturell charakterisiert.<sup>[46]</sup> 1993 gelang *Reger et al.*<sup>[47]</sup> die Synthese der ersten Molekülverbindung mit einer Cd-Cd-Bindung  $\text{Cd}_2[\text{TpMe}_2]_2$  ( $\text{TpMe}_2 = \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$ ) (Abbildung 2). Im Gegensatz dazu blieben die entsprechenden Verbindungen des Zinks in der formalen Oxidationsstufe +I lange Zeit unbekannt.

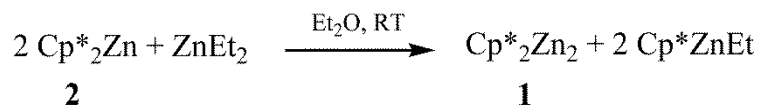


**Abbildung 2: Erste molekülchemische Cd-Cd-Verbindung.**<sup>[47]</sup>

$\text{Zn}_2\text{H}_2$ , der erste molekulare Zinkkomplex mit einer Zn-Zn-Bindung, konnte in einer Ar-Matrix bei 12 K isoliert und mittels Schwingungsspektroskopie untersucht werden.<sup>[48,49]</sup> Des Weiteren konnte ein  $[\text{Zn}]^+$ -Monokation in mikroporösen Materialien mittels ESR (Elektronenspinresonanz) nachgewiesen werden, indem das Zeolith H-Y ( $\text{H}_{55}\text{Si}_{137}\text{Al}_{55}\text{O}_{384}$  pro Elementarzelle) mit gasförmigen Zink zu  $\text{Zn}_{43}\text{Si}_{137}\text{Al}_{55}\text{O}_{384}$  umgesetzt wurde.<sup>[50-53]</sup>

### 1.2.1 Niedervalente Zinkverbindungen

2004 gelang *Carmona et al.* mit der unerwarteten Synthese des Decamethyldizinkocens  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  (**1**) durch Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  (**2**) mit  $\text{ZnEt}_2$  (Schema 3) der Durchbruch in der niedervalenten Zinkchemie.<sup>[54]</sup>



Schema 3: Darstellung von Dizinkocen.<sup>[54]</sup>

**1** ist eine sauerstoff- und wasserempfindliche Substanz, die zudem nur unterhalb von 0 °C temperaturstabil ist und in gängigen organischen Lösungsmitteln ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF, Pentan) eine hohe Löslichkeit aufweist. Im Gegensatz zu **2** sind in **1** beide  $\text{Cp}^*$ -Reste  $\eta^5$  an die Zinkatome gebunden, so dass sich eine nahezu lineare Struktur ergibt ( $\text{Cp}^*\text{-Zn-Zn}$  177.4°; Abbildung 3).

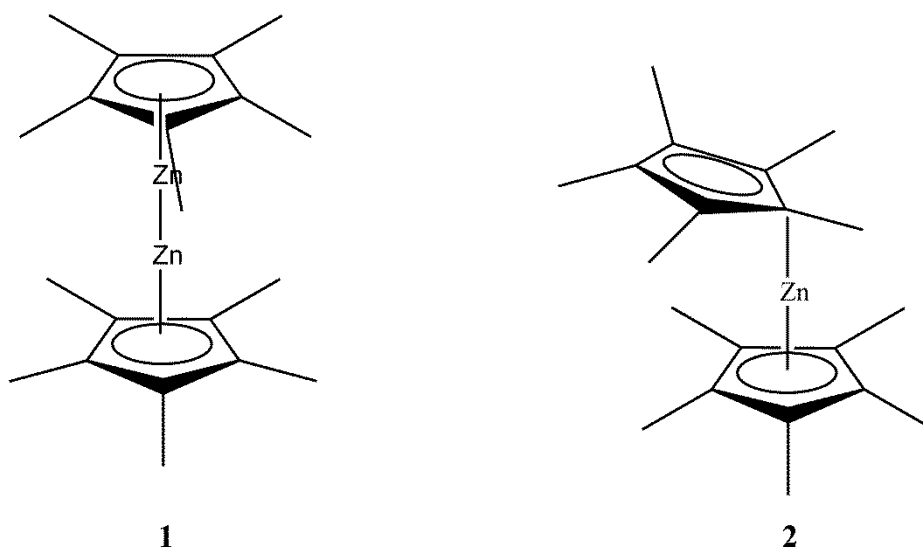
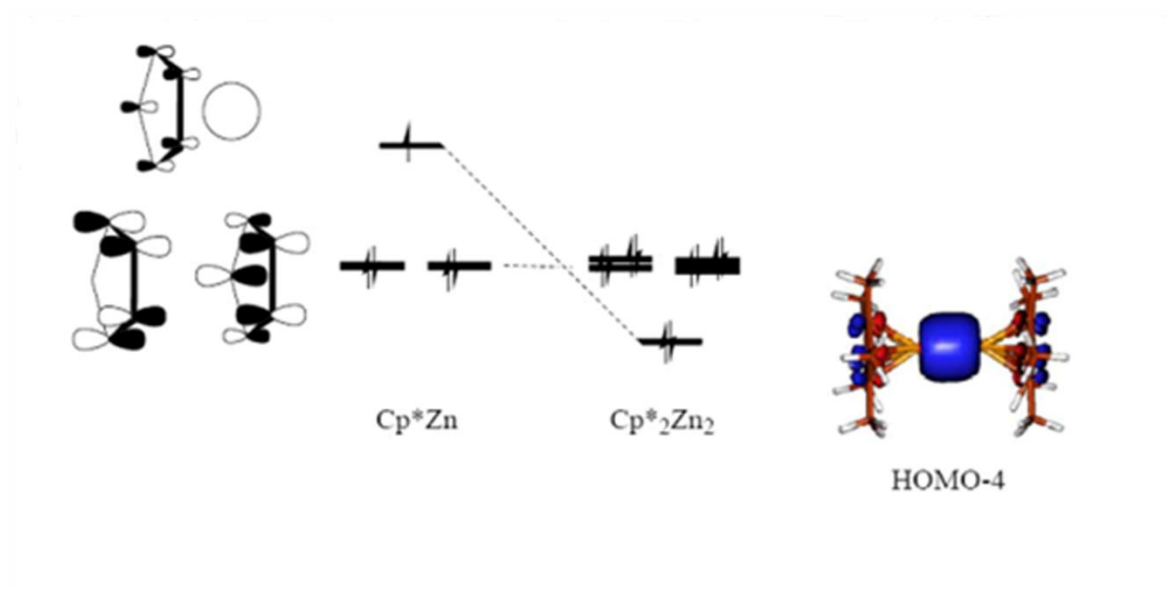


Abbildung 3: Dizinkocen (**1**) und Zinkocen (**2**).

Die  $\text{Zn-C}_{\text{Ring}}$ -Abstände liegen in einem Bereich von 2.27 - 2.30 Å und die beiden  $\text{Zn-Cp}^*_{\text{Zentrum}}$ -Abstände betragen 2.04 Å. Die  $\text{Zn-Zn}$ -Bindung ist mit 2.305 Å deutlich kürzer als der doppelte van-der-Waals-Radius des Zinks (2.5 Å), stimmt aber nach neuen Berechnungen von *Pyykkö et al.* mit der theoretischen Bindungslänge von 2.36 Å gut überein.<sup>[55]</sup>

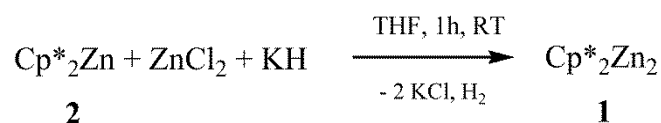
Zur Klärung der Bindungssituation in  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  wurden zahlreiche theoretische Studien durchgeführt.<sup>[56-68]</sup> Analog zu den MO-Diagrammen der Hauptgruppenmetallocene<sup>[69,70]</sup> gehören zu den Grenzorbitale des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zn}]$ -Fragments das  $a_1$ -Orbital (aus  $\pi\text{-C}_5\text{Me}$

und den Zink s- und p<sub>z</sub>-Orbitalen) und die beiden entarteten e<sub>1</sub>-Orbitale (aus π-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> und Zink p<sub>x,y</sub>-Orbitalen), so dass die Zn-Zn-Bindung durch Linearkombination der zwei einfach besetzten HOMO's resultiert (Abbildung 4).<sup>[57]</sup> Diese Überlegungen werden durch DFT-Rechnungen bestätigt.<sup>[57]</sup> Die Zn-Zn-Bindung wird demzufolge hauptsächlich aus den Zn(4s)-Orbitalen gebildet, wobei der s-Anteil je nach Rechenmethode zwischen 86<sup>[66]</sup> und 96 % schwankt.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 4:** Schematische qualitative Darstellung des MO-Diagramms von Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>.<sup>[57]</sup>

2005 berichteten *Carmona et al.* über eine verbesserte, direkte Synthese von Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> (**1**). Die Reduktion von Cp\*<sub>2</sub>Zn (**2**) mit KH in THF in Anwesenheit von ZnCl<sub>2</sub> verläuft bei Raumtemperatur mit Ausbeuten zwischen 60 und 75 %, was in Anbetracht der Thermolabilität von **1** erstaunlich ist (Schema 4).<sup>[56]</sup>



**Schema 4:** Optimierte Darstellung von Dizinkocen.<sup>[56]</sup>

Neben **1** wurde mit [Zn<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)<sub>2</sub>] (**3**) noch ein weiteres Dizinkocen synthetisiert und strukturell charakterisiert (Abbildung 5).<sup>[56]</sup>



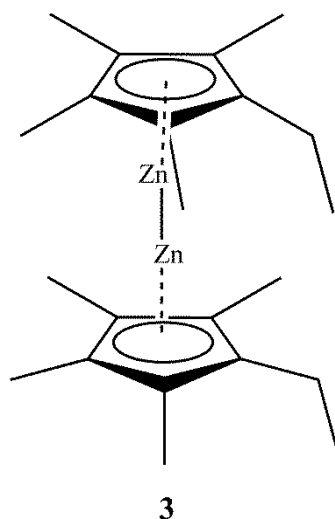
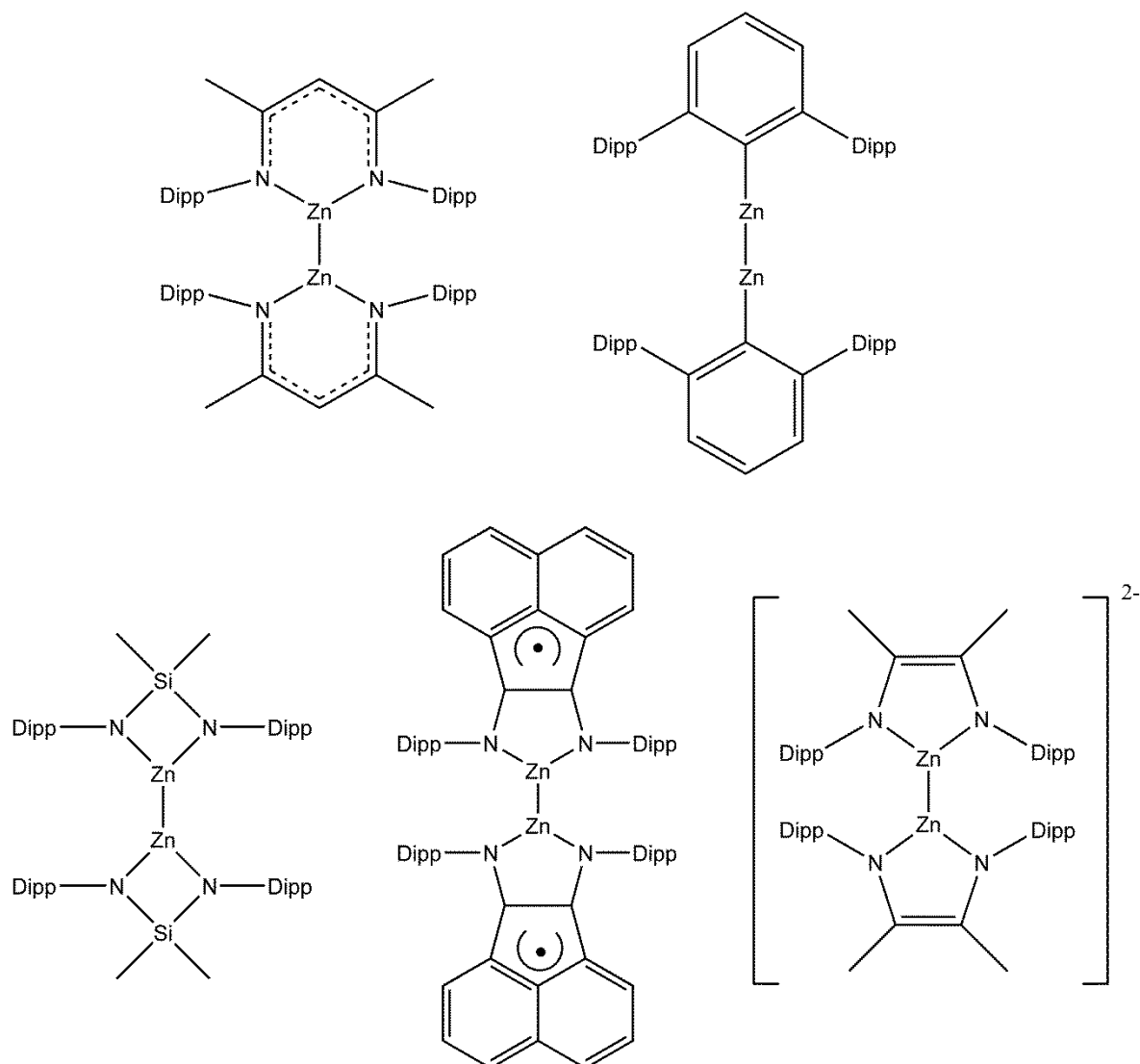


Abbildung 5: Struktur von  $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$ .<sup>[56]</sup>

Die Synthese von **1** war der Beginn intensiver Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet niedervalenter Zinkverbindungen. In den folgenden Jahren konnten verschiedene Arbeitsgruppen zahlreiche weitere Zn-Zn-Verbindungen synthetisieren. Die Isolierung der Verbindung des Typs  $\text{Ar}_2\text{M}_2$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ ;  $\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$ ) durch *Power et al.* ist dabei von besonderem Interesse, da erstmals eine vollständige homologe Reihe analog-substituierter niedervalenter Verbindungen der 12. Gruppe strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>[71]</sup>

Allen niedervalenten Verbindungen der 12. Gruppe gemein ist, dass sie durch sterisch sehr anspruchsvolle, zum Teil chelatisierende Liganden, die zu einer Erhöhung der Koordinationszahl am Zn-Zentrum führen ( $[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2$ <sup>[72-75]</sup>,  $[\{(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}]$ <sup>[76]</sup>,  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N-(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ <sup>[77]</sup>, 1,2-Bis[2,6-diisopropylphenylimino]acenaphthen<sup>[78]</sup> und  $[2,6\text{-(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]$ <sup>[71,79]</sup>), kinetisch stabilisiert werden (Abbildung 6).



**Abbildung 6: Weitere Zn-Zn-Verbindungen.**<sup>[71-79]</sup>

Alle Verbindungen  $R_2M_2$  wurden mittels Wurtz-analoger Kupplungsreaktion der korrespondierenden halogensubstituierten Verbindungen  $RMX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) erhalten (Schema 5). Nachteilig bei dieser Synthesemethode ist die Bildung elementaren Zinks, so dass die Ausbeuten der  $Zn(I)$ -Verbindungen in der Regel vergleichsweise gering sind.



**Schema 5: Reduktive Kupplung.**

In Tabelle 1 sind die Bindungslängen von  $M-M$ -Verbindungen ( $M = Zn, Cd, Hg$ ), die über Wurtz-analoge Reaktionen synthetisiert wurden, zusammengefasst.

**Tabelle 1: Metall-Metall-Bindungslängen von M(I)-Verbindungen (M= Zn, Cd, Hg), die durch Wurtz-analoge Kupplungsreaktionen synthetisiert wurden.**

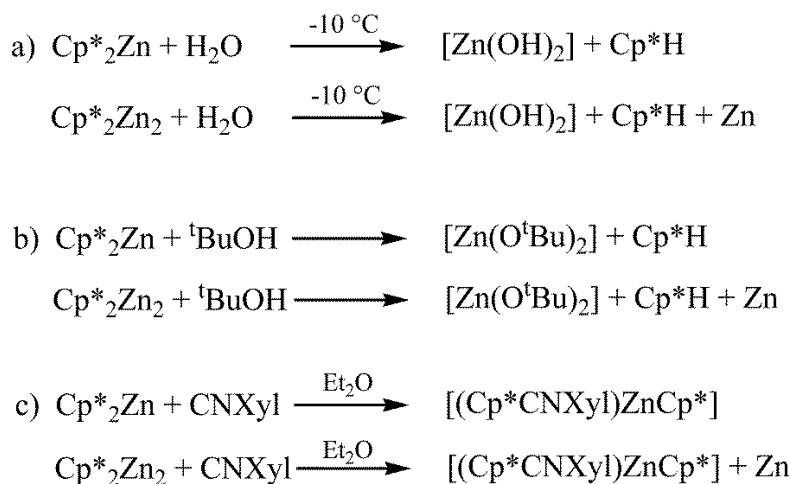
Verbindung	Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]
$[2,6-[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Cd}_2]$ <sup>[71]</sup>	2.626(5)
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})(\text{NDipp}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})\text{Cd}\})]_2\text{Cd}_2$ <sup>[80]</sup>	2.610(9)
$[(\text{Pb}_9)_2\text{Cd}_2]$ <sup>[81]</sup>	2.697(1)
$\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$ <sup>[76]</sup>	2.359(7)
$[\text{PPh}_2(\text{N-Dipp})_2]_2\text{Zn}_2$ <sup>[82]</sup>	2.313(9)
$[(\text{HCN-Dipp})_2\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2\text{Zn}_2$ <sup>[75]</sup>	2.367(6)
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-Dipp})_2(\text{K})]_2\text{Zn}_2$ <sup>[77]</sup>	2.370(17)
$\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-Dipp})_2]_2\text{Zn}_2\}$ <sup>[77]</sup>	2.368(11)
$[2,6-(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Zn}_2$ <sup>[79]</sup>	2.359(9)
$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$ ( <b>1</b> ) <sup>[54]</sup>	2.305(3)
$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Zn}_2$ ( <b>3</b> ) <sup>[56]</sup>	2.295(3)
$[(\text{MeCN-Dipp})_2\text{K}(\text{THF})_2]_2\text{Zn}_2$ <sup>[73]</sup>	2.393(1)
$[(\text{MeCN-Dipp})_2\text{Na}(\text{THF})_2]_2\text{Zn}_2$ <sup>[72]</sup>	2.399(1)
$[(\text{MeCN-Dipp})_2]_2\text{Zn}_2$ <sup>[74]</sup>	2.340(18)
$[\text{acenaphten}(\text{N-Dipp})_2]_2\text{Zn}_2$ <sup>[78]</sup>	2.332(2)
$[\text{MeCN-Dipp})_2\text{Na}]_2\text{Zn}_2$ <sup>[83]</sup>	2.425(8)
$[\text{MeCN-Dipp})_2\text{K}]_2\text{Zn}_2$ <sup>[83]</sup>	2.445(12)
$[\text{Co}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}]_2\text{Hg}_2$ <sup>[84]</sup>	2.651(4)
$[2,6-(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Hg}_2$ <sup>[71]</sup>	2.574(3)
$[\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{TMS})_3]_2\text{Hg}_2$ <sup>[45]</sup>	2.657(8)

Die Zn-Zn-Bindungslänge in den resultierenden Verbindungen liegen zwischen 2.295 und 2.445 Å. Zudem wurde mittels DFT-Studien gezeigt, dass in den meisten Zn-Zn-Verbindungen die Bindung zwischen den beiden Zinkatomen hauptsächlich durch s-Orbitale gebildet wird. Einzige Ausnahme ist das von *Power* synthetisierte LZn-ZnL (L=  $[2,6-(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]$ ), in dem die Zn-Zn-Bindung einen hohen p-Anteil (ca. 51 %) aufweist. Dabei sind die 4s-Orbitale der Zinkatome hauptsächlich an der Bindung zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Liganden beteiligt. Die Zn-Zn-Bindung wird hauptsächlich durch die Überlappung zweier 4p<sub>z</sub>-Orbitale gebildet.<sup>[79]</sup>

Um Kenntnisse über das chemische Verhalten der Verbindungsklasse der Zn(I)-Verbindungen zu erhalten, wurden in den letzten zehn Jahren viele Reaktivitätsstudien an Zn(I)-Komplexen durchgeführt, woraus sich generelle Reaktivitätsprinzipien ableiten lassen konnten. Dieses Reaktionsverhalten von Zn(I)-Verbindungen wird in den folgenden Unterkapiteln diskutiert.

#### 1.2.1.1 Oxidationsreaktionen von Zn(I)-Verbindungen unter Disproportionierung

Die ersten Reaktivitätsstudien wurden von *Carmona et al.* durchgeführt, indem **1** wie auch **2** mit verschiedenen Reagenzien zur Reaktion gebracht wurde. Sowohl **1** als auch **2** reagieren mit Wasser bei -10 °C, jedoch auf unterschiedliche Weise (Schema 6a). Die Hydrolyse von **2** führt zur Bildung von Cp\*H und Zn(OH)<sub>2</sub>, während **1** zunächst unter Bildung von Cp\*H hydrolysiert und anschließend in Zn(OH)<sub>2</sub> und elementares Zink disproportioniert.<sup>[54]</sup>



**Schema 6:** Erste Untersuchungen zur Reaktivität von Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>.<sup>[54]</sup>

Die Alkoholyse von **1** und **2** führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die Hydrolyse (Schema 6b) und verläuft unter Bildung von Cp\*H und des entsprechenden Alkoxids (**2**), sowie elementarem Zink (**1**).<sup>[54]</sup> Auch diese Reaktionen verlaufen unter Disproportionierung der intermediär gebildeten Zn(I)-Spezies.

Des Weiteren wurden von *Carmona et al.* Reaktionen von **1** mit verschiedenen Lewis-Basen, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> sowie den binären Zinkorganyle ZnMe<sub>2</sub> und ZnMes<sub>2</sub> untersucht.<sup>[56]</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2: Ergebnisse der Reaktivitätsuntersuchungen von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit unterschiedlichen Verbindungen.**<sup>[56]</sup>

	Keine Reaktion	Disproportionierung	Andere Reaktion
$\text{H}_2\text{O}$		X	
$t\text{BuOH}$		X	
NCXyl		X	
$\text{H}_2$	X		
$\text{O}_2$		X	
$\text{CO}_2$	X		
CO	X		
$\text{NEt}_3$	X		
Pyridin	X		
Bipyridin	X		
TMEDA	X		
$\text{PMe}_3$	X		
$\text{PPh}_3$	X		
$\text{I}_2$			Oxidation zu <b>2</b> und $\text{ZnI}_2$
$\text{ZnR}_2$ (R = Me, Mes)		X	

Kürzlich veröffentlichten *Fässler und Schulz et al.* einige Reaktionen von **6** mit verschiedenen Zintl-Ionen. Mit  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  reagiert **6** in Ethylamin unter Disproportionierung zu dem polymeren Anion  ${}^1_\infty\{\text{Zn}[\textit{trans}\text{-}\mu_2(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-Ge}_9)]\}^{2-}$  mit 18-Krone-6 und Ethylenamin als Stabilisatoren (Abbildung 7).<sup>[85]</sup>

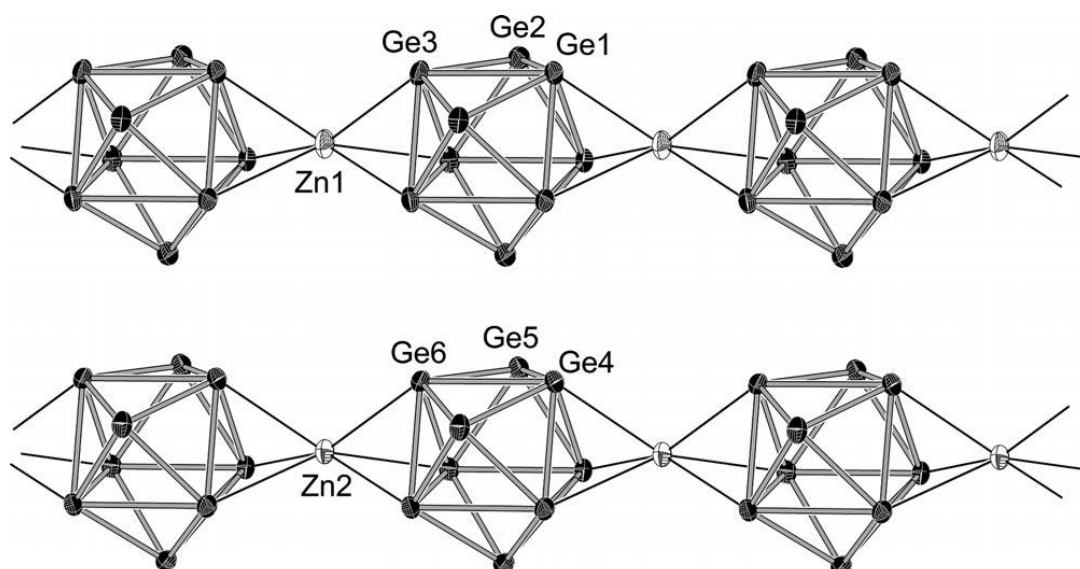
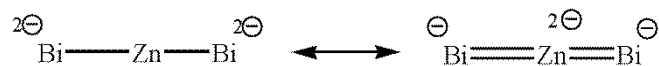


Abbildung 7: Kristallstruktur von  $^1_{\infty}\{Zn[trans-\mu_2(\eta^3:\eta^3-Ge_9)]\}^{2-}$ .<sup>[85]</sup>

Im Gegensatz dazu reagieren Zn(II)-Verbindungen, wie z.B.  $Ph_2Zn$ , mit  $K_4Ge_9$  zu dem Anion  $[(C_6H_5)Zn(\eta^4-Ge_9)]^{3-}$ .<sup>[85]</sup> Mit den bismuthaltigen Zintl-Ionen  $K_3Bi_2$  und  $K_5Bi_4$  reagiert **6** in flüssigem Ammoniak zu der ersten Verbindung, in der das lineare  $[ZnBi_2]^{4-}$ -Anion (**7**) vorliegt (Schema 7).<sup>[86]</sup>



Schema 7: Resonanzstrukturen von  $[ZnBi_2]^{4-}$ .<sup>[86]</sup>

**7** ist ein seltenes Beispiel eines löslichen triatomaren iso(valenz)elektronischen  $CO_2$ -Analogons. Um eine bessere Einsicht in die Bindungssituation von **7** zu gewährleisten, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt (Abbildung 8).

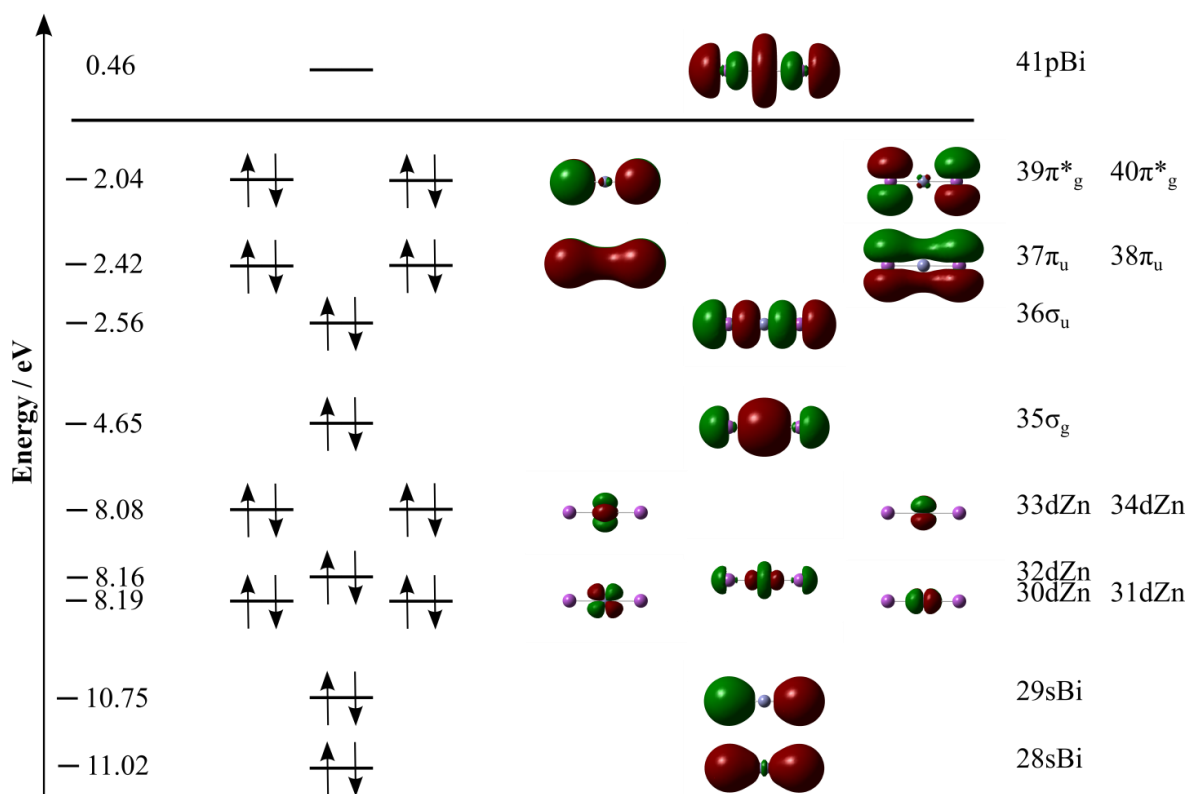


Abbildung 8: MO-Diagramm von **7**.<sup>[86]</sup>

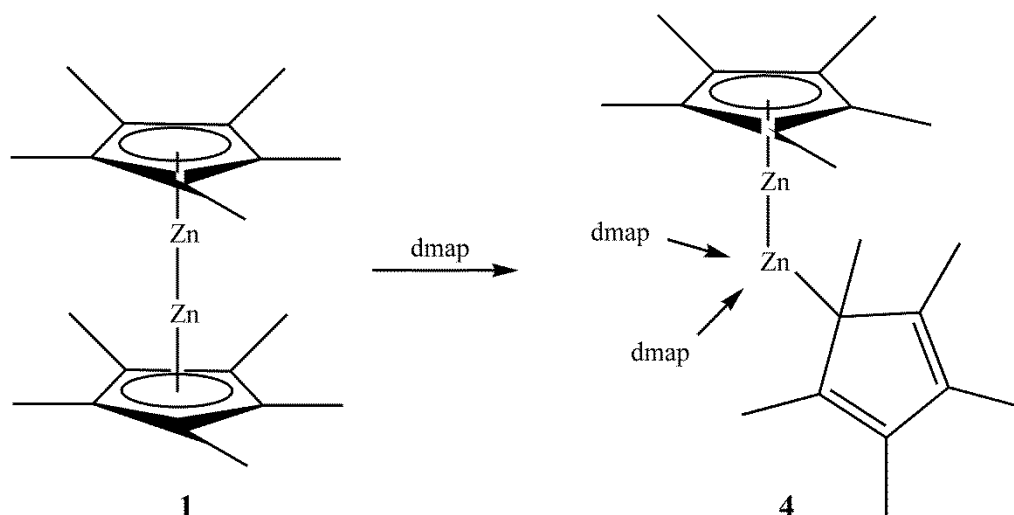
Die am niedrigsten liegenden Orbitale 28 und 29 weisen hauptsächlich Bi(s)-Orbital-Charakter auf. Die nächsten fünf Orbitale sind Zn(d)-Orbitale. Die Orbitale  $37\pi_u$  und  $38\pi_u$  beschreiben die  $\pi$ -Bindungen zwischen den Zn- und Bi-Metallatomen, gefolgt von den lone-pair Orbitalen  $39\pi_g^*$  und  $40\pi_g^*$ . Diese Mitwirkung der  $\pi$ -Orbital weist auf die Resonanzstruktur  $[\text{Bi}=\text{Zn}=\text{Bi}]^{4-}$  von **7** hin.<sup>[86]</sup>

Im Gegensatz dazu reagiert  $\text{K}_5\text{Bi}_4$  mit der Zn(II)-Verbindung  $\text{Ph}_2\text{Zn}$  zu dem Anion  $[\text{Zn} @ (\text{Zn}_8\text{Bi}_4) @ \text{Bi}_7]^{5-}$ .<sup>[86]</sup> Dies zeigt, dass der Einfluss von Zn(I)-Verbindungen durch ihre Disproportionierung auf die Produktbildung signifikant ist.

**1** und elementares Iod reagieren als einzige bisher vorgestellte Reaktion ohne beobachtbare Disproportionierung, alle anderen Reaktionen zeigen eine starke Neigung zur Disproportionierung von **1**. Über die Verwendung von Zn(I)-Verbindungen als Reduktionsmittel, ohne dass die Zn(I)-Verbindung disproportioniert, sind lediglich nur zwei weitere Beispiele bekannt, die in Kapitel 3.2 dieser Dissertation näher erläutert werden.

### 1.2.1.2 Basenstabilisierung und Ligandensubstitution unter Erhalt der $[Zn_2]^{2+}$ -Einheit

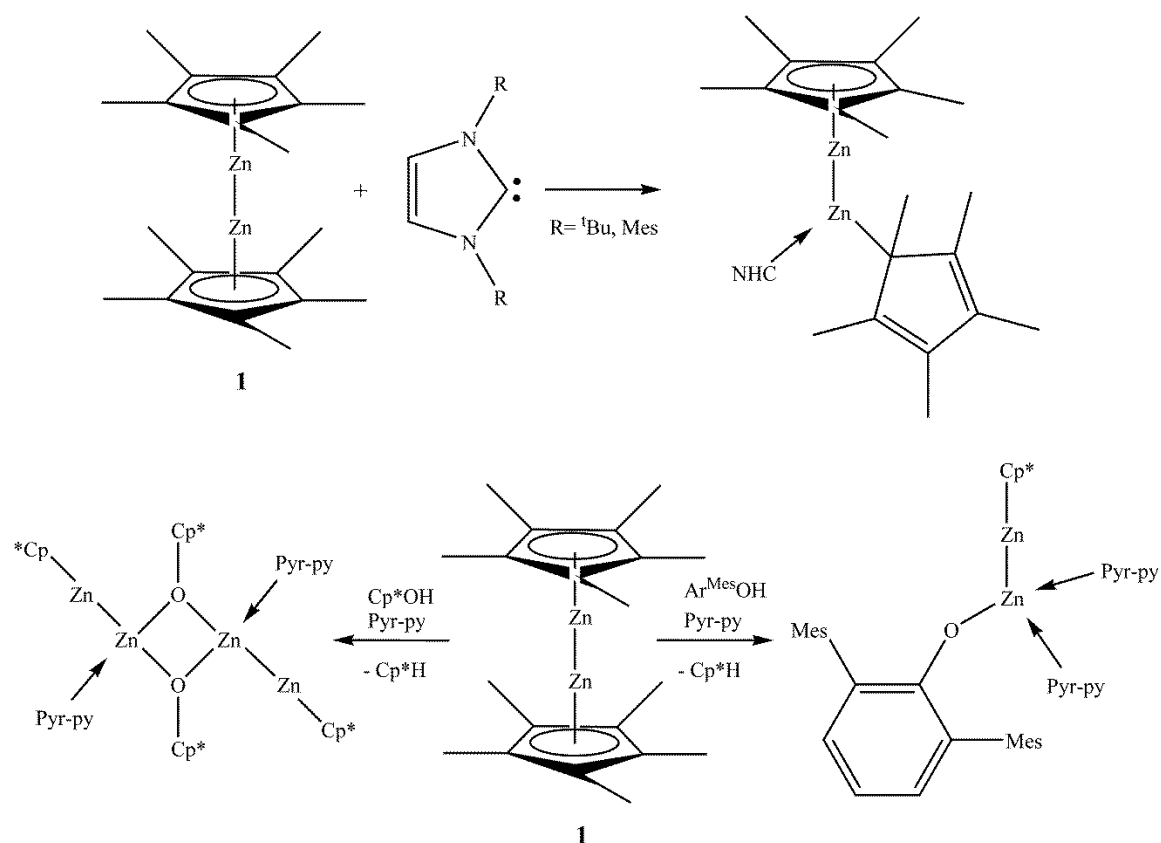
Über die erste Reaktion, die nicht zu einer Disproportionierung von **1** führte, berichteten Schulz *et al.* im Jahr 2009.<sup>[87]</sup> Hierbei konnte durch die Reaktion von **1** mit einem Überschuss der starken Lewis-Base dmap das entsprechende Lewis-Säure-Base-Addukt  $[Cp^*Zn(dmap)_2ZnCp^*]$  (**4**) synthetisiert werden (Schema 8).



**Schema 8:** Darstellung des basenstabilisierten Dizinkocens.<sup>[87]</sup>

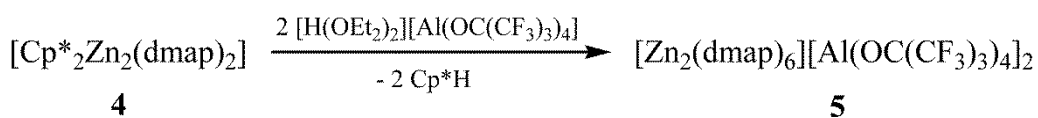
Bei dieser Reaktion kommt es überraschend zu einer geminalen Koordination der beiden dmap-Moleküle an eines der beiden Zn-Atome, wohingegen das zweite Zn-Atom unkoordiniert bleibt. Die Koordination von einem der beiden Cp\*-Liganden ändert sich von  $\eta^5$ ,  $\eta^5$ - in einen  $\eta^1$ ,  $\eta^5$ -Koordinationsmodus. Nach DFT-Rechnungen ist die Bildung von **4** gegenüber einem Produkt mit vicinaler Koordination der beiden dmap-Basen an zwei Zn-Atomen um  $11.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  begünstigt.<sup>[87]</sup> Weitere basenstabilisierte Zn(I)-Verbindungen konnten mit Pyr-py (4-Pyrrolidinopyridin)<sup>[88]</sup> und mit N-hetereocyclischen Carbenen<sup>[89]</sup> erhalten werden (Schema 9).





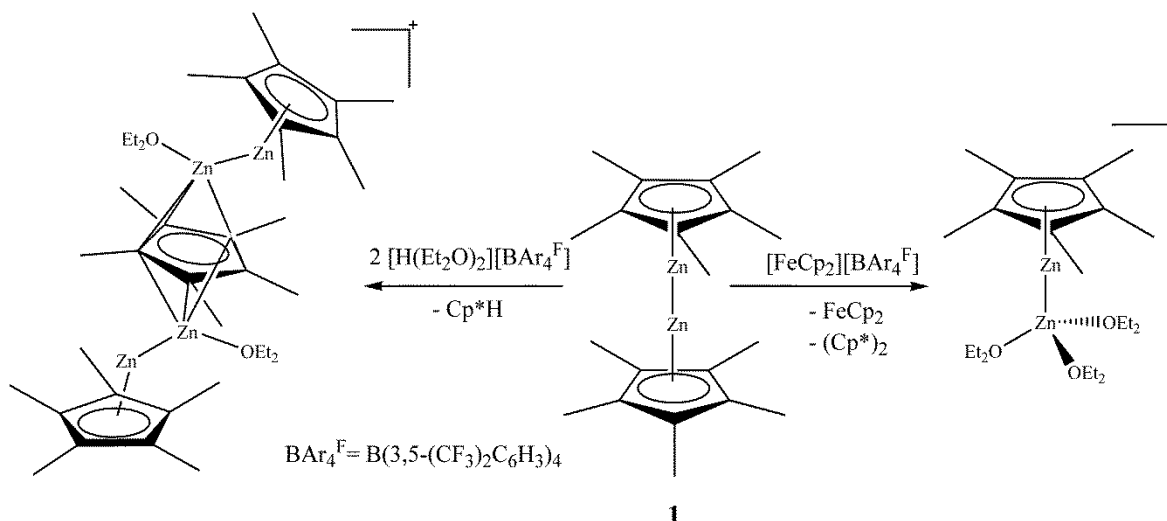
Schema 9: Basenstabilisierung von Zn(I)-Verbindungen.<sup>[88,89]</sup>

Im gleichen Jahr erschien eine weitere Arbeit von *Schulz et al.* über eine Reaktion von **4** mit der starken Brønsted-Säure  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ , in der unter Abspaltung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  das basenstabilisierte  $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation **5** gebildet wurde (Schema 10).<sup>[90]</sup>



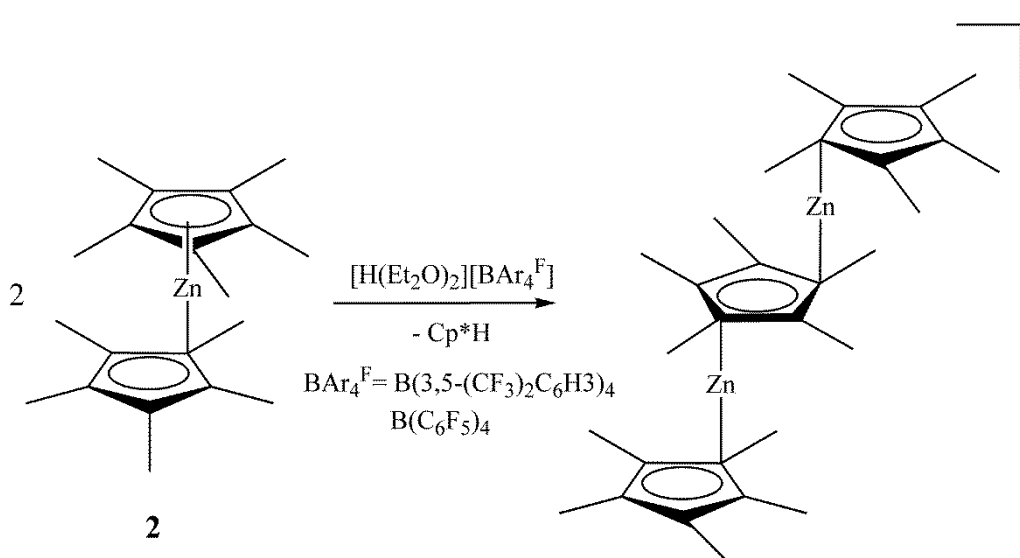
Schema 10: Darstellung des  $\text{Zn}_2^{2+}$ -Kations.<sup>[90]</sup>

*Fischer et al.* konnten durch Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit 2 Äquivalenten  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  unter  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung den neuartigen monokationischen Tripledeckersandwich-Komplex  $[\text{Cp}^*_3\text{Zn}_4(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  ( $\text{BAR}_4^{\text{F}} = \text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ ) synthetisieren. Des Weiteren reagiert  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit einer äquimolaren Menge von  $[\text{FeCp}_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  unter oxidativer Abspaltung der  $\text{Cp}^*$ -Einheit zu Fulvalen und einem Ether-stabilisierten  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*(\text{Et}_2\text{O})_3]^+$ -Monokation (Schema 11).<sup>[91]</sup>



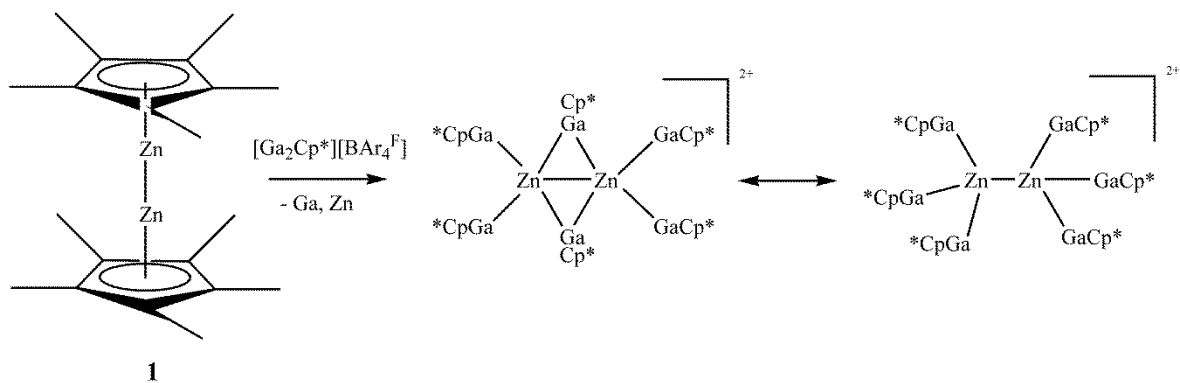
Schema 11: Synthese von  $[\text{Cp}^*_3\text{Zn}_4(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  und  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ .<sup>[91]</sup>

Analog reagiert **2** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  ( $\text{BAR}_4^{\text{F}} = \text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ) unter Bildung der Zn(II)-Tripledeckersandwich-Komplexe  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  (Schema 12).<sup>[92]</sup>



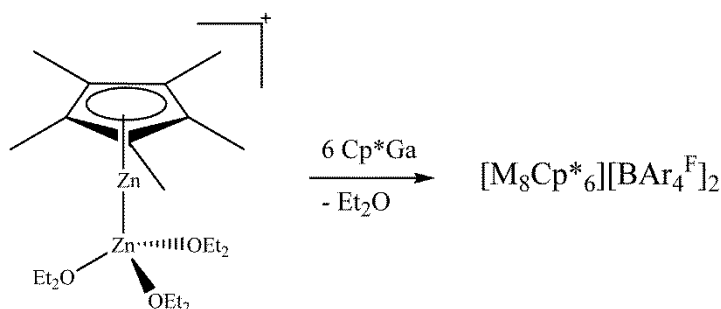
Schema 12: Reaktion von **2** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ .<sup>[92]</sup>

Ein weiteres  $[\text{Zn}]_2^{2+}$ -Dikation konnte ebenfalls von *Fischer et al.* synthetisiert werden.<sup>[93]</sup> **1** reagiert mit  $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  ( $\text{BAR}_4^{\text{F}} = \text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ ) zu dem gemischt metallischen Dikation  $[\text{Zn}_2\text{GaCp}^*_6]^{2+}$  (Schema 13). Dies ist das erste Beispiel einer homoleptisch metalloid-kordinierten  $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit. Interessanterweise besitzt das Dikation zwei Koordinationsisomere. Einmal nehmen zwei  $\text{GaCp}^*$ -Liganden eine verbrückende Koordination ein, während im zweiten Isomer die Zinkatome vollständig von terminalen  $\text{GaCp}^*$ -Liganden koordiniert sind.



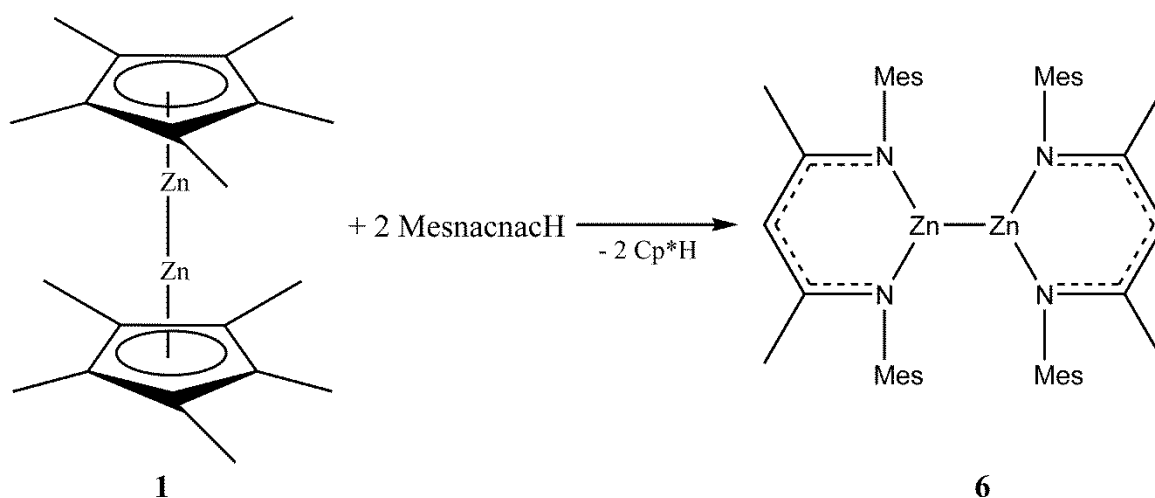
Schema 13: Synthese und mesomere Grenzstrukturen von  $[\text{Zn}_2\text{GaCp}^*_6][\text{BAR}_4^{\text{F}}]_2$ .<sup>[93]</sup>

Das  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*(\text{Et}_2\text{O})_3]^+$ -Monokation reagiert mit sechs Äquivalenten  $\text{GaCp}^*$  ebenfalls zu einem  $[\text{M}_8\text{Cp}^*_6]^{2+}$ -Dikation (Schema 14). Allerdings konnten die Positionen der Metallatome in dieser Verbindung nicht eindeutig zugeordnet werden.<sup>[93]</sup>



Schema 14: Reaktion des  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*(\text{Et}_2\text{O})_3]^+$ -Monokations mit  $\text{Cp}^*\text{Ga}$ .<sup>[93]</sup>

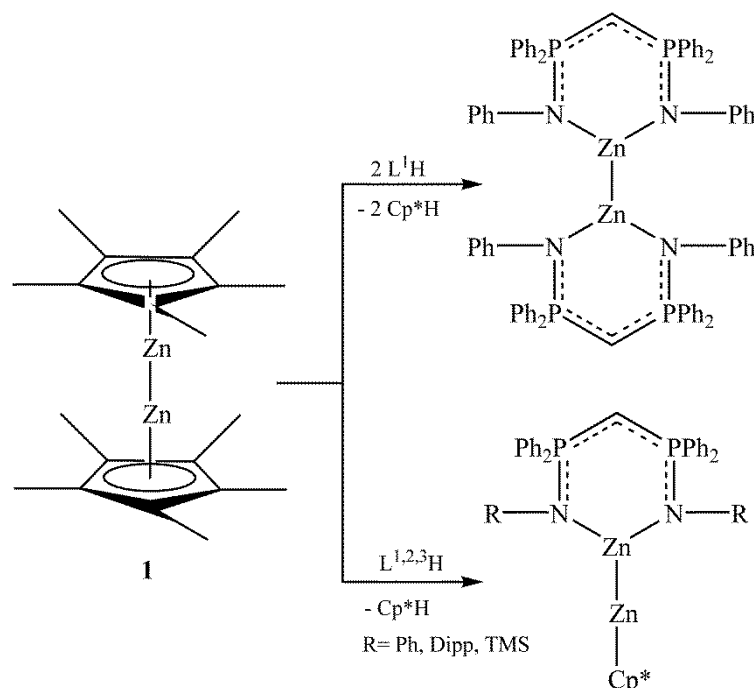
Die  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung wurde im weiteren Verlauf zur gezielten Darstellung von neuen  $\text{Zn}(\text{I})$ -Verbindung genutzt. Die erste Verbindung, die auf diese Weise dargestellt werden konnte, ist  $[\text{Mesnacnac}]_2\text{Zn}_2$  (**6**). MesnacnacH, das eine saure N-H Funktion enthält, protoniert zunächst den basischen  $\text{Cp}^*$ -Liganden unter Bildung von  $\text{Cp}^*\text{H}$ . Anschließend koordiniert der monoanionische Mesnacnac-Ligand an die Zn-Atome. In Summe kommt es bei dieser Reaktion also zur Substitution der  $\text{Cp}^*$ -Liganden unter Beibehaltung der  $\text{Zn}_2$ -Einheit (Schema 15).<sup>[94]</sup>



Schema 15: Darstellung von  $[\text{Mesnacnac}]_2\text{Zn}_2$ .<sup>[94]</sup>

Diese Reaktionssequenz ist insofern von Interesse, da mit ihr möglicherweise auch Verbindungen zugänglich sind, die nicht durch reduktive Kupplung generiert werden können. Beispielsweise ergibt die Reaktion von  $\text{MesnacnacZnCl}$  mit verschiedenen Reduktionsmitteln wie Na oder K nicht **6** sondern den  $\text{Zn(II)}$ -Komplex  $(\text{Mesnacnac})_2\text{Zn}$  und elementares Zink.<sup>[95]</sup>

Weitere Reaktionen unter  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung wurden mit primären Alkoholen<sup>[88]</sup> (Schema 9) und  $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{N}=\text{R})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$   $\text{L}^1\text{H}$ , TMS  $\text{L}^2\text{H}$ , Dipp  $\text{L}^3\text{H}$ ) durchgeführt (Schema 16).<sup>[96]</sup>

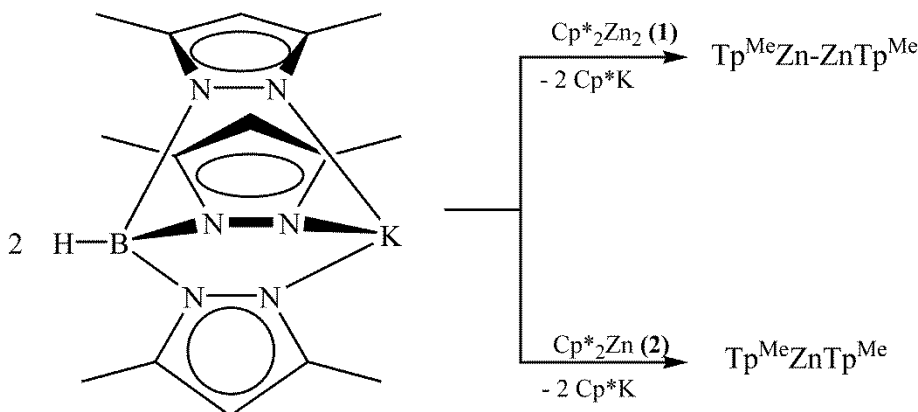


Schema 16: Reaktionen von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit Bisimidophosphoranmethaniden.<sup>[96]</sup>

**1** reagiert mit  $\text{L}^1\text{H}$  je nach gewähltem stöchiometrischen Verhältnis zu dem hetero- bzw. homoleptischen Komplex. Mit  $\text{L}^2\text{H}$  sowie  $\text{L}^3\text{H}$  wurden dagegen nur die heteroleptischen

Komplexe erhalten, während die homoleptischen Komplexe aufgrund des großen sterischen Anspruchs der organischen Reste am Stickstoffatom nicht zugänglich sind.

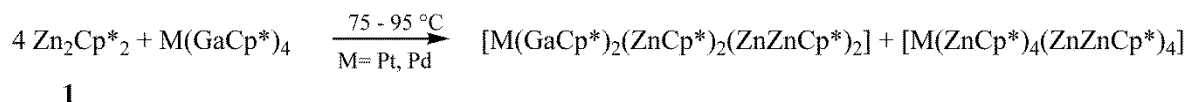
Des Weiteren konnte *Schulz et al.* zeigen, dass die Synthese von Zn(I)-Verbindungen ausgehend von **1** mittels Salzeliminierung möglich ist.<sup>[97]</sup> Das Kaliumsalz des Pyrazolyl-Liganden  $\text{KTP}^{\text{Me}}$  reagiert bei tiefen Temperaturen mit **1** unter  $\text{Cp}^*\text{K}$ -Eliminierung  $[\text{Tp}^{\text{Me}}]_2\text{Zn}_2$ . Analog reagiert **2** zu  $[\text{Tp}^{\text{Me}}]_2\text{Zn}$  (Schema 17). Der Vorteil dieser Synthesemethode ist, dass man nicht mehr auf die Basizität der Liganden angewiesen ist.



Schema 17: Darstellung der ersten Zn(I)-Verbindung mittels Salzeliminierung.<sup>[97]</sup>

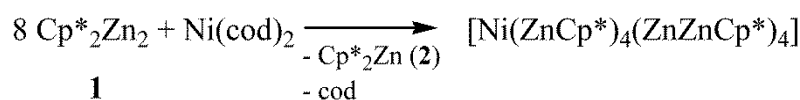
### 1.2.1.3 Homolytische Spaltung der Zn-Zn-Bindung und Verwendung als Einelektronendonator in Gegenwart von Übergangsmetallen

*Fischer et al.* führten die ersten Reaktionen **1** mit  $\text{M}^0(\text{Cp}^*\text{Ga})_4$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) durch.<sup>[98]</sup> Erstaunlicherweise blieb die Zn-Zn-Bindung erhalten und es konnten zinkreiche Cluster bei hohen Temperaturen dargestellt werden (Schema 18). Bei diesen Reaktionen fungierte **1** als Einelektronendonator.



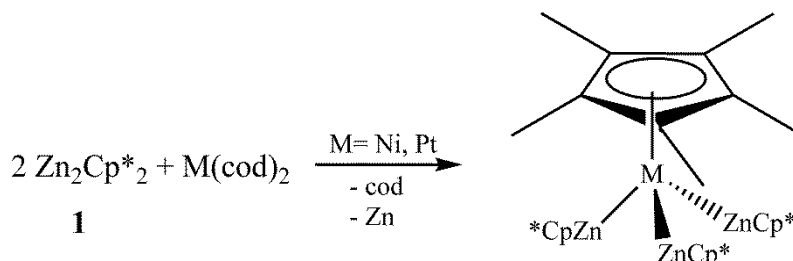
Schema 18: Reaktion von **1** als Einelektronendonator.<sup>[98]</sup>

Unter Abwesenheit von  $\text{GaCp}^*$  als Ligand reagieren  $\text{M}^0$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$ ) mit acht Äquivalenten von **1** unter Eliminierung von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  (**2**) und Bildung eines Komplexes mit einem  $[\text{MZn}_{12}]$ -Kern (Schema 19).<sup>[99]</sup>



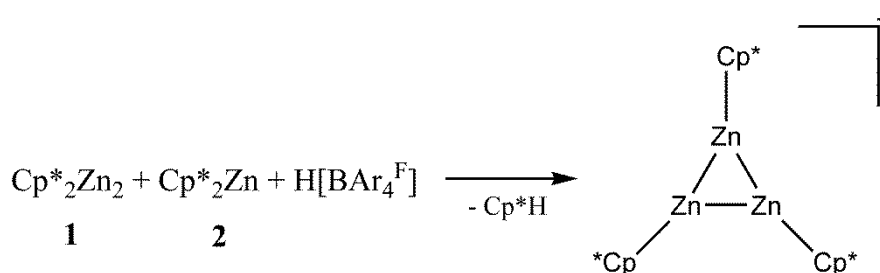
Schema 19: Reaktion von **1** mit GaCp\*-freien M<sup>0</sup>-Komplexen.<sup>[99]</sup>

Setzt man allerdings nur zwei Äquivalente von **1** mit M(cod)<sub>2</sub> um, erhält man unter Eliminierung von Zn und cod den Komplex Cp\*M(ZnCp\*)<sub>3</sub> (Schema 20).<sup>[99]</sup>



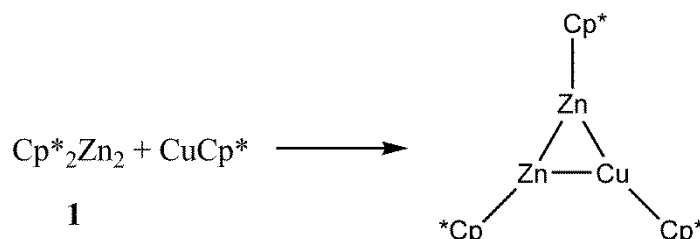
Schema 20: Reaktionen von **1** mit Übergangsmetallen unter Disproportionierung.<sup>[99]</sup>

Des Weiteren reagiert **1** mit **2** in Anwesenheit von H[BAr<sub>4</sub><sup>F</sup>] unter Cp\*H-Eliminierung zu dem cyclischen [Zn<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>]-Kation (Schema 21).<sup>[93]</sup>



Schema 21: Synthese des [Zn<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kations.<sup>[93]</sup>

Weiterhin konnten *Fischer et al.* zeigen, dass **1** mit CuCp\* zu dem aromatischen Komplex Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>(CuCp\*) reagiert (Schema 22).<sup>[93]</sup>



Schema 22: Koordination von **1** an CuCp\* unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung.<sup>[93]</sup>

Diese Reaktionen demonstrieren die Analogie von ZnR-Fragmenten und dem Wasserstoffmolekül in Bezug auf ihre Koordination an Übergangsmetallzentren. Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>, das isolobal zu H<sub>2</sub> ist, koordiniert an ungesättigte Metallkomplexe L<sub>n</sub>M und bildet Komplexe des Typs [Cp\*M(ZnCp\*)<sub>3</sub>]. Dieses Reaktionsprinzip ist von H<sub>2</sub>, das oxidativ an Metallkomplexe addiert und so Dihydridkomplexe des Typs L<sub>n</sub>M(H)<sub>2</sub> bildet, bekannt. Zum Anderen ist seit den Studien von *Kubas et al.* bekannt, dass unter bestimmten

Reaktionsbedingungen Diwasserstoffkomplexe synthetisiert werden können, in denen  $\text{H}_2$  unter Erhalt der H-H-Bindung an ungesättigte Metallfragmente koordiniert.<sup>[100-102]</sup> Die Synthesen von  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$  und  $\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2(\text{CuCp}^*)$  zeigen, dass  $\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2$  ebenfalls an ungesättigte Metallfragmente ( $[\text{ZnCp}^*]^+$  und  $\text{CuCp}^*$ ) unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung addiert werden kann.

## 2. Ziel der Arbeit

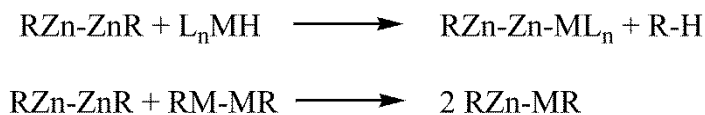
Im Rahmen dieser Dissertation sollten drei Aufgabenstellungen zur Synthese und Reaktivität von Zn(I)-Verbindungen bearbeitet werden.

Ein Ziel dieser Dissertation war die nasschemische Synthese von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  aus der niedervalenten Zinkverbindung  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  und etherischer Salzsäure unter Eliminierung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  (Schema 23).



**Schema 23: Synthese von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$ .**

Weiterhin sollten neue niedervalente Zn-Verbindungen mittels Substitutionsreaktionen ausgehend von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit H-aziden Verbindungen sowie deren Kaliumsalzen untersucht werden, um mögliche Grenzen dieser Methoden auszuloten. In diesem Zusammenhang sollten auch bimetallische Zn-M-Verbindungen ausgehend von niedervalenten Zn-Komplexen dargestellt werden. Hierbei sollten insbesondere saure Metallhydride und subvalente Verbindungen mit bereits bestehenden Metal-Metall-Bindungen verwendet werden (Schema 24).



**Schema 24: Synthese bimetallischer Zinkkomplexe.**

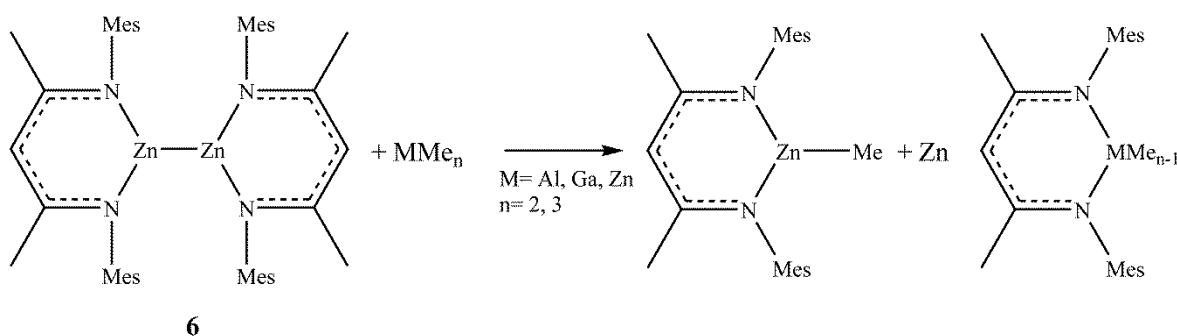
Elementares Zink bzw. Zinkorganyle werden bereits bei verschiedenen Reaktionen als Reduktionsmittel in der organischen Synthesechemie verwendet. Es können mit Zink z.B. Carbonylverbindungen zu Alkanen (Clemmensen-Reduktion)<sup>[103]</sup>, Allylalkohole zu Alkenen<sup>[104]</sup> und Acyloine zu Ketonen<sup>[105]</sup> reduziert werden. Im metallorganischen Bereich werden Zinkorganyle als Grignard-analoge Verbindungen eingesetzt. Zinkorganyle bieten gegenüber Grignardverbindungen Selektivitätsvorteile, da sie weniger reaktiv sind und mehr funktionelle Gruppen tolerieren. Ein Beispiel für solch eine Reaktion ist die Reformatsky-Reaktion, bei der  $\alpha$ -Halogenessigsäureester mit Carbonylverbindungen zu  $\beta$ -Hydroxyestern umgesetzt werden.<sup>[106]</sup>



Im Rahmen dieser Dissertation sollte das Redoxpotential und die Selektivität von niedervalenten Zinkverbindungen als Reduktionsmittel untersucht werden. Vorzugsweise sollten hierbei  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  **1** und  $[\text{HC}\{\text{MeC}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}\}_2]_2\text{Zn}_2$  **6** mit verschiedenen organischen Molekülen sowie organischen Gruppen zur Reaktion gebracht werden. Mögliche Analogien der resultierenden Reaktivität von  $\text{Zn(I)}$ -Verbindungen als Reduktionsmittel sollten zu  $\text{Zn(II)}$ -Organylen und  $\text{Mg(I)}$ -Verbindungen als Reduktionsmittel herausgearbeitet werden.

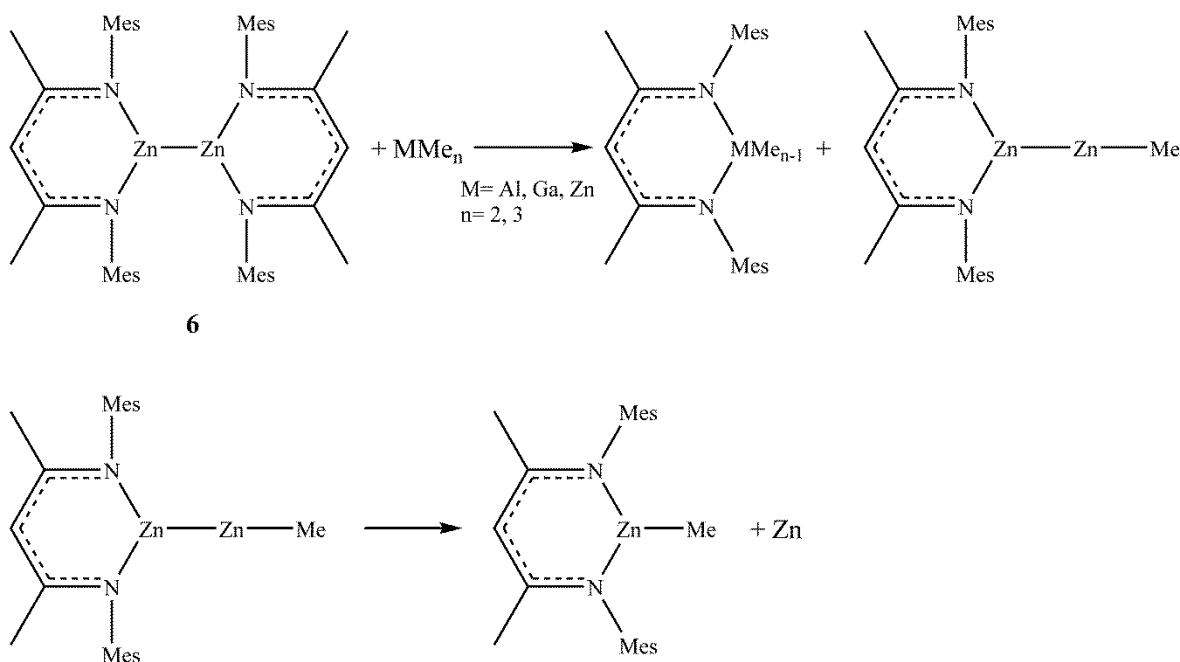
### 3. Theoretischer Teil

Mit Lewis-Basen wie z.B. dmap (Dimethylaminopyridin) und Pyr-py (4-Pyrrolidinopyridin) wurden erfolgreich Reaktionen mit Zn(I)-Verbindungen durchgeführt.<sup>[87,88]</sup> Wie sich Zn(I)-Verbindungen in Gegenwart eines anderen lewissauren Metallzentrums verhalten, ist dagegen unbekannt. Um erste Erkenntnisse zu sammeln, wurde  $\text{LZn-ZnL}$  ( $\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NMes}]_2$ ) mit verschiedenen Lewis-Säuren  $\text{MMe}_n$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Zn}$ ;  $n = 2, 3$ ) zur Reaktion gebracht. In allen Fällen wurde schon bei tiefen Temperaturen Disproportionierung und Bildung der entsprechenden Zn(II)-Spezies  $\text{LZnMe}$  und  $\text{LMMe}_{n-1}$  beobachtet (Schema 25).



Schema 25: Reaktion von  $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$  mit Lewis-Säuren.

Ein möglicher Reaktionsverlauf ist in Schema 26 aufgeführt. Dabei wird ein nacnac-Ligand durch eine Methylgruppe der Lewis-Säure ausgetauscht. Die gebildete Zn(I)-Spezies  $\text{LZn-ZnMe}$  disproportioniert augenblicklich in  $\text{LZnMe}$  und elementares Zink.



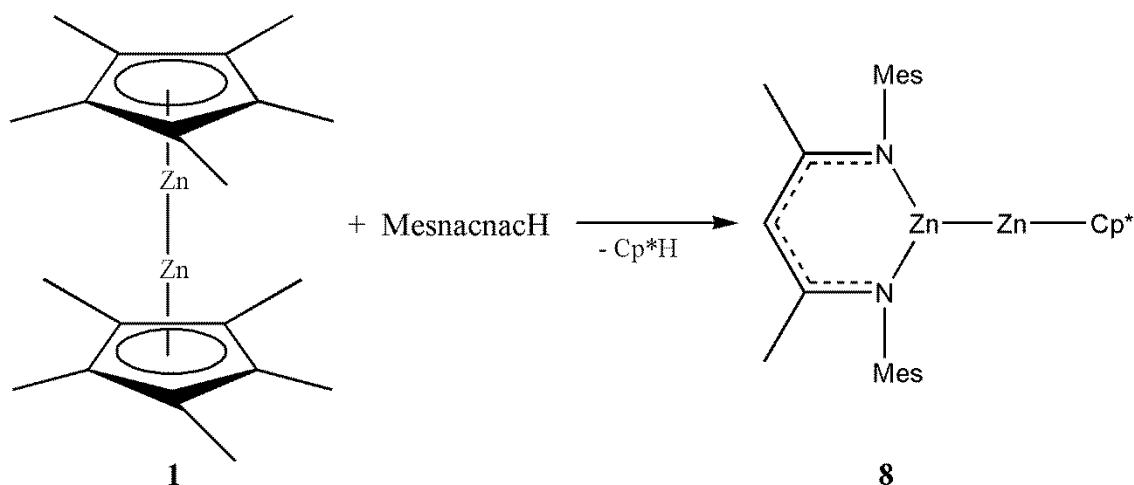
Schema 26: Möglicher Mechanismus der Reaktion von 6 mit Lewis-Säuren.

In den NMR-Spektren konnten die Produkte eindeutig identifiziert werden. Das durch die Disproportionierung entstandene elementare Zink wurde mittels EDX eindeutig nachgewiesen.

### 3.1 Reaktionen mit H-aziden Substanzen

#### 3.1.1 Synthese neuer Zn(I)-Verbindungen durch Ligandensubstitution und Optimierung bzw. neue Syntheserouten bereits vorhandener Zn(I)-Verbindungen

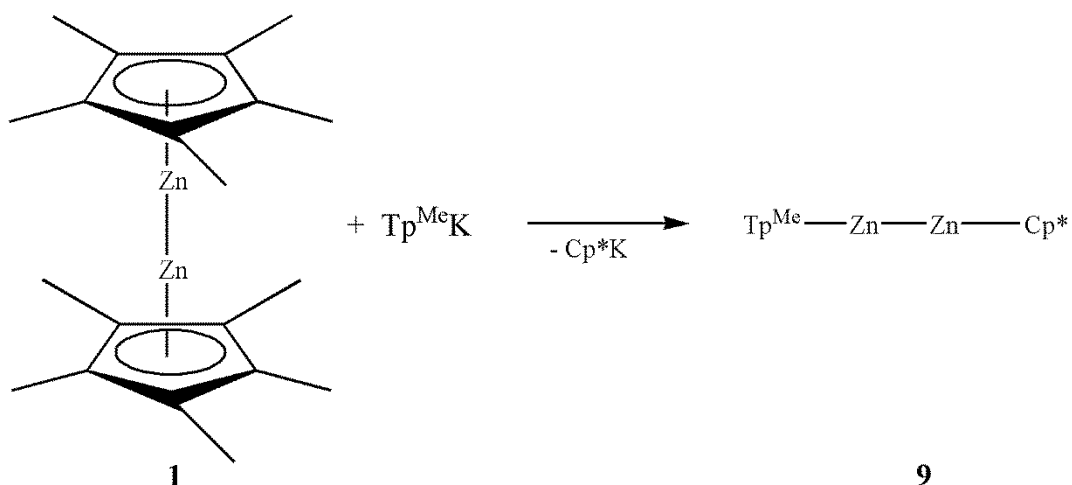
In Kapitel 1 wurde gezeigt, dass ausgehend von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  (**1**) homoleptische sowie heteroleptische Zn(I)-Verbindungen zugänglich sind.<sup>[88,94,96]</sup> Um den Einfluss des Liganden auf die Stabilität der gebildeten heteroleptischen Komplexe zu überprüfen, wurde  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit jeweils einem Äquivalent MesnacnacH (Schema 27) bzw.  $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{K}$  (Schema 28) umgesetzt, um die heteroleptischen Zn(I)-Komplexe MesnacnacZn<sub>2</sub>Cp\* (**8**) und  $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Zn}_2\text{Cp}^*$  (**9**) darzustellen.



Schema 27: Synthese einer heteroleptischen Zn(I)-Verbindung mittels H-azider Ligandensubstitution.

Die Reaktion von **1** und einem Äquivalent MesnacnacH wurde unter Eiskühlung durchgeführt, aufgearbeitet und anschließend wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es konnte ein Cp\*-Signal bei 1.91 ppm identifiziert werden, das hochfeldverschoben ist im Vergleich zu dem Eduktsignal. Ebenso sind die Mesnacnac-Signale im Vergleich zu den Eduktsignalen verschoben. Das Mesnacnac/Cp\*-Verhältnis im NMR-Spektrum liegt bei 1:1. Im IR-Spektrum ist keine N-H-Bande zu erkennen. Das lässt darauf schließen, dass der

heteroleptische Zn(I)-Komplex dargestellt werden konnte. Allerdings scheitert jeder Versuch diese Verbindung zu kristallisieren.



Schema 28: Synthese einer heteroleptischen Zn(I)-Verbindung mittels Salzeliminierung.

Die Reaktion von **1** und einem Äquivalent  $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{K}$  wurde ebenfalls unter Eiskühlung durchgeführt und aufgearbeitet (Schema 28). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint ein  $\text{Cp}^*$ -Signal bei 2.11 ppm. Bei 1.96 ppm liegt das Signal für  $\text{Cp}^*\text{K}$ . Das Verhältnis der  $\text{Tp}^{\text{Me}}/\text{Cp}^*$ -Signale liegt bei 1:1 (Abbildung 9). Das lässt darauf schließen, dass der heteroleptische Zn(I)-Komplex über Salzeliminierung dargestellt werden konnte.

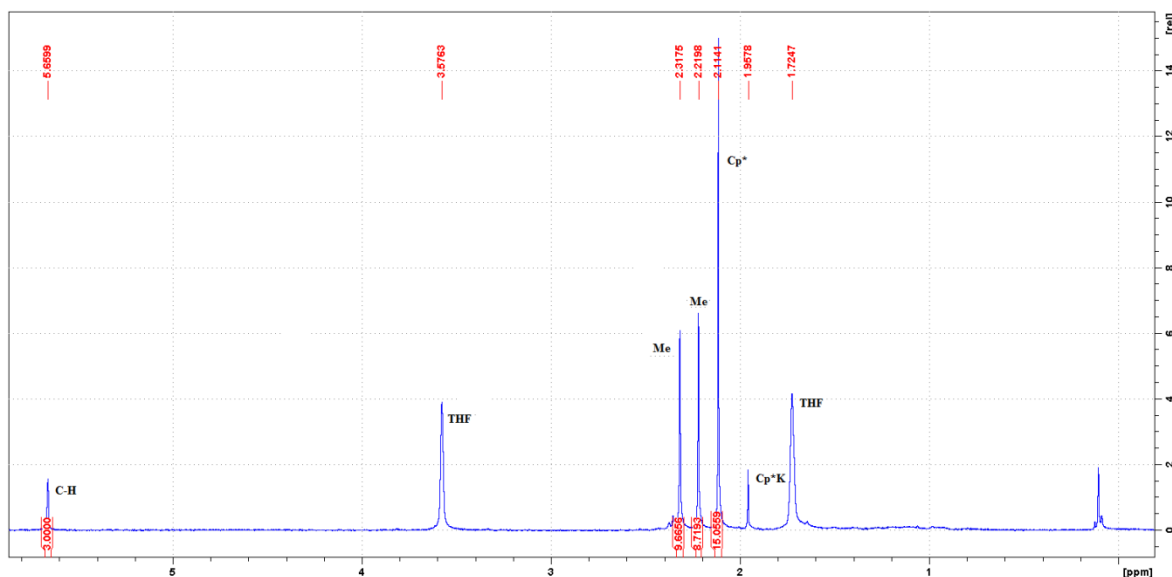


Abbildung 9:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{-Zn-Zn-Cp}^*$ .

Kristallisationsversuche bei dieser Verbindung scheiterten, da sie sich nach einiger Zeit in  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  und  $\text{Tp}^{\text{Me}}_2\text{Zn}_2$ <sup>[82]</sup> umlagert, was mittels in situ  $^1\text{H}$ -NMRSpektroskopie in einem Young-NMR-Röhrchen, bei dem jeden Tag vier Tage lang ein NMR gemessen wurde, verifiziert wurde. Die Signale für **1** und  $\text{Tp}^{\text{Me}}_2\text{Zn}_2$  wurden mit der Zeit immer intensiver

(Abbildung 10). Aus diesem Grund konnte  $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{-Zn-Zn-Cp}^*$  nicht kristallisiert werden.

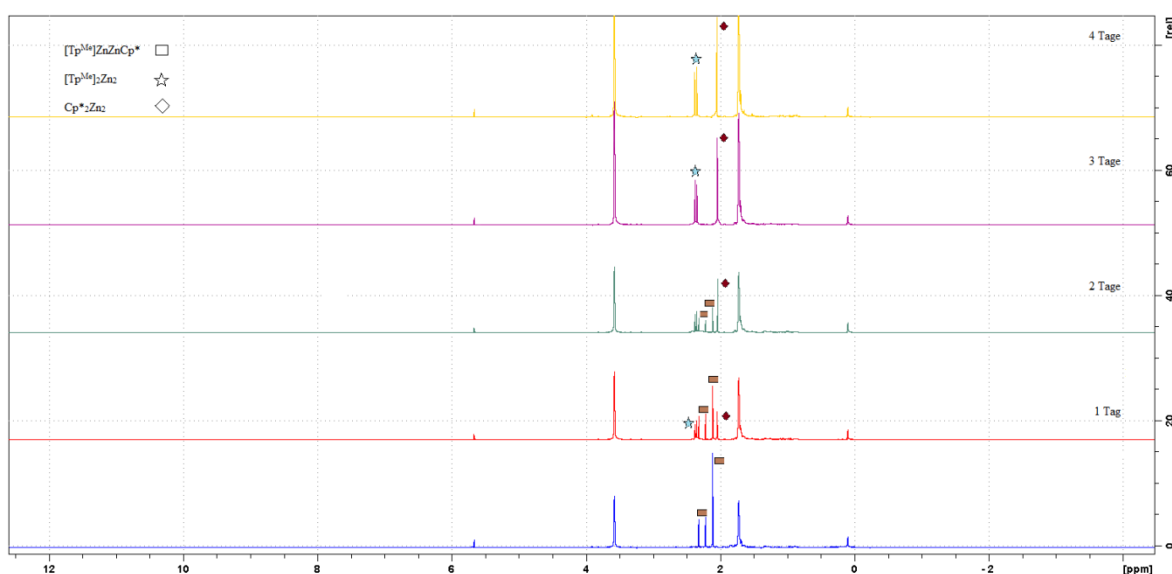
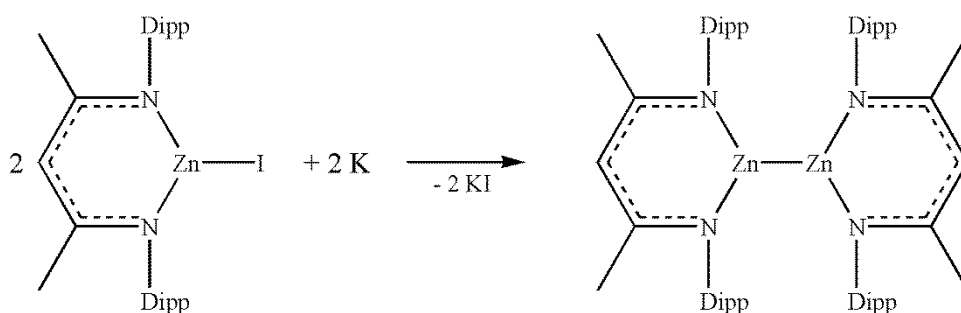


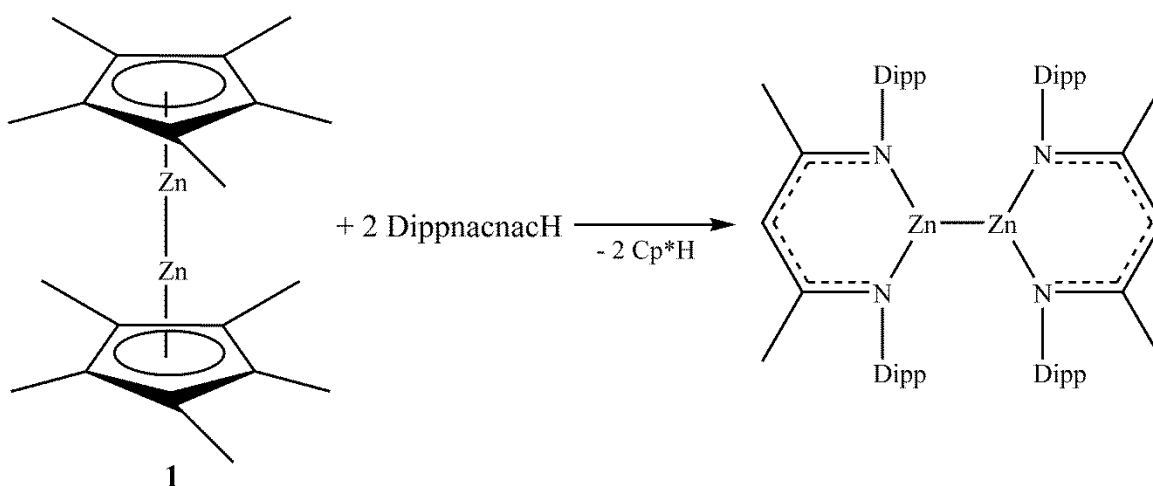
Abbildung 10: NMR-Spektren von 9.

$\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$  ist bisher nur über die Reduktion von  $\text{DippnacnacZnI}$  mit Kalium zugänglich gewesen (Schema 29).<sup>[76]</sup>



Schema 29: Bekannte Syntheseroute von  $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$ .<sup>[76]</sup>

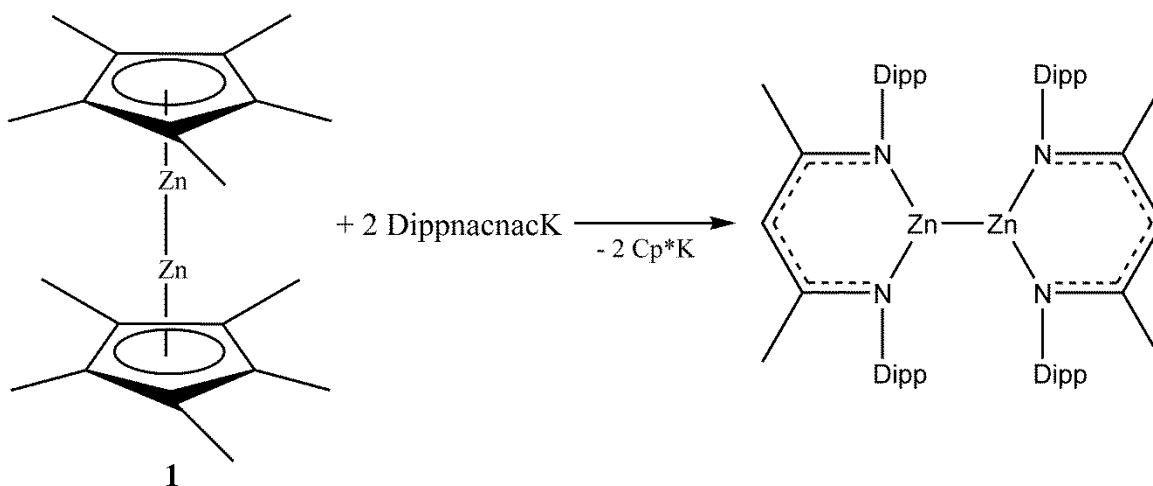
Da die Ausbeute dieser Reaktion bei lediglich 47 % liegt, wurde analog zur Synthese von  $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$  versucht,  $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$  mittels Ligandensubstitution darzustellen (Schema 30).



Schema 30: Synthese von  $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$  mit  $\text{DippnacnacH}$ .

Die Reaktion wurde analog zur Synthese von **6** durchgeführt. Das NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigte jedoch nur Eduktssignale. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch für einige Stunden erwärmt, wobei die Bildung eines grauen Feststoffs beobachtet wurde. Durch die Erwärmung disproportioniert  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  zu  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  und elementarem Zink. Entweder ist die Azidität des  $\text{DippnacnacH}$  nicht groß genug um den  $\text{Cp}^*$ -Rest zu protonieren, oder die Reaktion ist kinetisch gehemmt.

Aus diesem Grund wurde  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit dem Kaliumsalz des Liganden zur Reaktion gebracht (Schema 31).

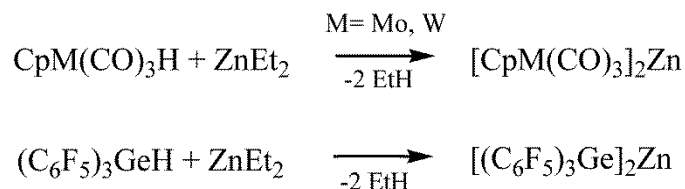


Schema 31: Synthese von  $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$  mit  $\text{DippnacnacK}$ .

Während der Reaktion fiel ein weißer Feststoff aus, der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zweifelsfrei als  $\text{Cp}^*\text{K}$  identifiziert werden konnte. Zudem wurden Resonanzen von  $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifiziert. Die Ausbeute bei diesem Reaktionsweg liegt bei über 80 %.

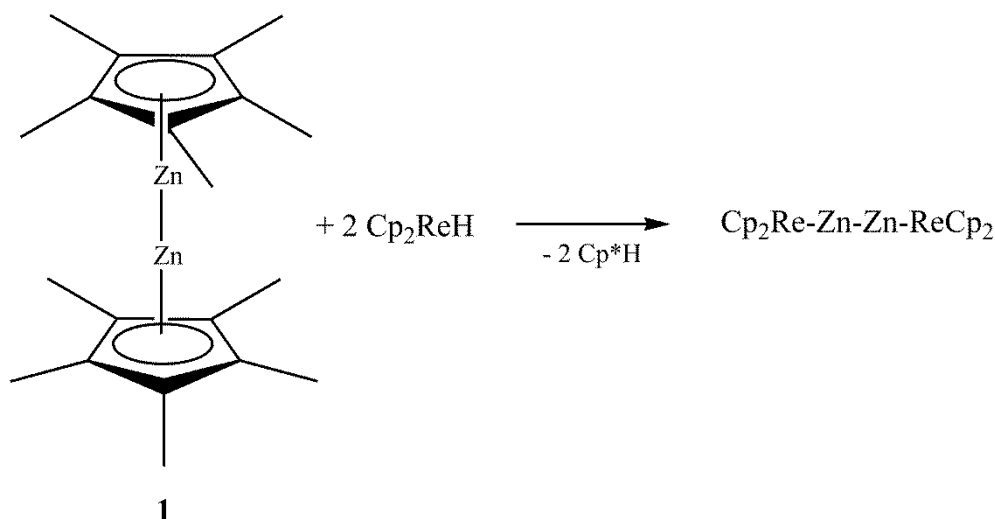
### 3.1.2 Reaktionen mit sauren Metallhydriden

Frühere Arbeiten zeigten, dass Zinkorganyle mit sauren Metallhydriden unter Alkanabspaltung reagieren (Schema 32).<sup>[107-109]</sup>



Schema 32: In der Literatur bekannte Reaktionen von sauren Metallhydriden.<sup>[107-109]</sup>

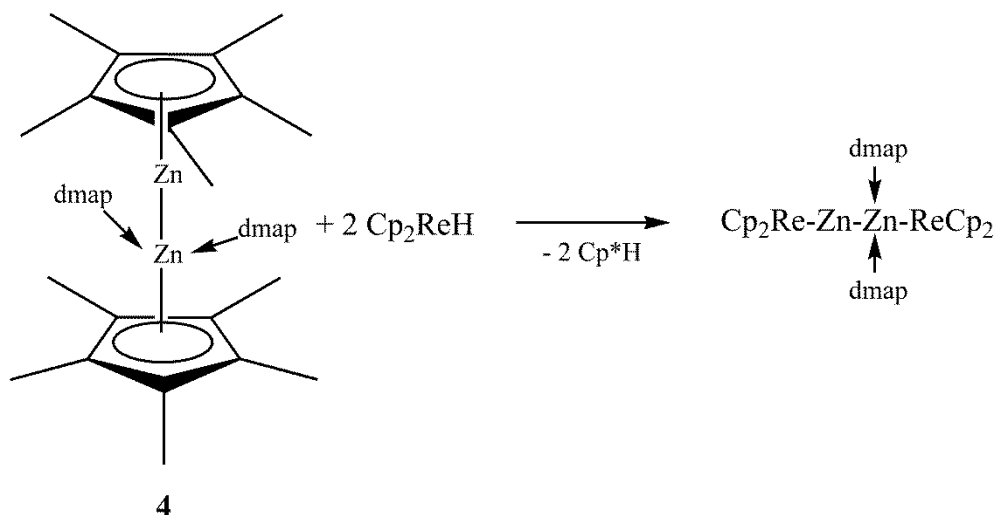
Bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit den sauren Metallhydriden  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  und  $\text{CpM(CO)}_3\text{H}$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo}$ ) sollten die  $\text{Cp}^*$ -Reste als  $\text{Cp}^*\text{H}$  eliminiert werden und so eine Zn-Metall-Bindung generiert werden. In Schema 33 ist beispielhaft der Reaktionsweg von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  dargestellt.



Schema 33: Synthese des Zn-Re-Komplexes.

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  wurde in Hexan gelöst und auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  herunter gekühlt. Daraufhin wurde eine Lösung des sauren Metallhydrids vorsichtig hinzugegeben. Bei allen Reaktionen wird nach ca. 2 min die Bildung eines grauen Feststoffs beobachtet. Bei diesem Feststoff handelt es sich um elementares Zink, was mittels EDX nachgewiesen wurde. Die Reaktionen wurden daraufhin bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach ca. 5 min beobachtet man wieder die Bildung des grauen Feststoffs.

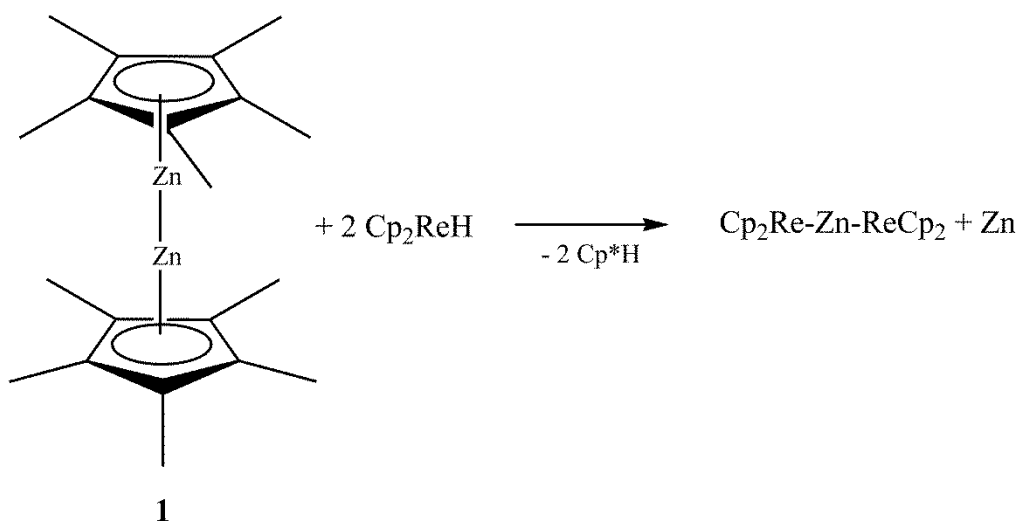
Da man über die Erniedrigung der Temperatur die Stabilisierung des Produktes nicht erreichen konnte, wurde als Zn(I)-Spezies das basenstabilisierte  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2$  eingesetzt, so dass möglicherweise ein basenstabilisiertes Produkt entsteht (Schema 34).



Schema 34: Synthese des basenstabilisierten Re-Zn-Komplexes.

Die Reaktionen wurden ebenfalls bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Dabei wurde allerdings nach einigen Stunden ( $\text{Cp}_2\text{ReH}$ ) bzw. einigen Minuten ( $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$ ) wieder die Bildung von elementarem Zink beobachtet.

Die Reaktionen wurden ebenfalls in NMR-Röhrchen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erkennt man, dass die Signale der Cp-Reste verschoben sind. Es konnten keine Signale von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  identifiziert werden, was darauf schließen lässt, dass **1** nicht disproportioniert ist. Des Weiteren konnten Signale von  $\text{Cp}^*\text{H}$  identifiziert werden, was auf die Bildung einer Zn-M-Verbindung hinweist. Die entstandenen Produkte sind allerdings so instabil, dass sie selbst bei sehr tiefen Temperaturen zu dem Zn(II)-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Re}]_2\text{Zn}$  und elementarem Zink, das mittels EDX nachgewiesen wurde, disproportionieren (Schema 35).

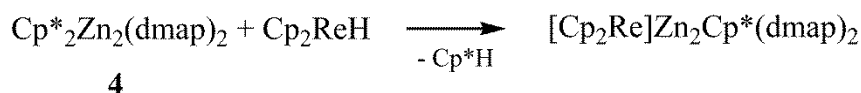


Schema 35: Disproportionierungsreaktion der niedervalenten Zinkspezies.



Durch analoge Reaktionen im Arbeitskreis von *P.W. Roesky* konnte mittels röntgenspektroskopischer Untersuchungen gezeigt werden, dass der Zn(II)-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Re}]_2\text{Zn}$  bei dieser Reaktion entsteht.

Da die gebildete Re-Verbindung im Vergleich zur Cr- und Mo-Verbindung stabiler ist, wurde die Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2$  mit nur einem Äquivalent  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mittels in situ  $^1\text{H}$ -NMR verfolgt (Schema 36).



**Schema 36: Synthese des heteroleptischen Zn-Re-Komplexes.**

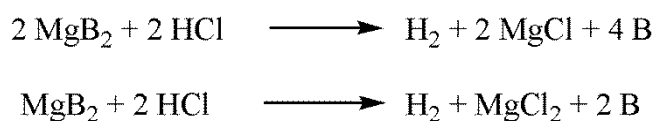
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten wiederum Signale von  $\text{Cp}^*\text{H}$  identifiziert werden. Des Weiteren waren das  $\text{Cp}^*$ - und das  $\text{Cp}$ -Signal verschoben. Diese Signale zeigten eine Intensität in dem Verhältnis von 1:1 zu den  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Signalen auf. Bei Lagerung des NMR-Röhrchens fiel nach ca. einer Woche ein grauer Feststoff aus.

Es konnten während dieser Dissertation keine Kristalle der Produkte erhalten werden, die für eine Strukturanalyse geeignet waren. Allerdings weisen alle Untersuchungen auf das Auftreten von  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierungsreaktionen hin. Die thermische Stabilität der resultierenden intermetallischen Verbindungen war jedoch zu gering.

### 3.1.3 Synthese von $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$

Die Abnahme der Stabilität der formalen Oxidationsstufe +I vom Quecksilber bis zum Zink war Gegenstand theoretischer Studien, in denen die Stabilitäten der Gruppe 12-Metallhalogenide  $\text{M}_2\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) untersucht wurden.<sup>[110,111]</sup> Diese ergaben, dass die Fluoride  $\text{M}_2\text{F}_2$  die stabilsten und die Iodide  $\text{M}_2\text{I}_2$  die instabilsten Verbindungen sind. Überraschenderweise sind die Zinkhalogenide  $\text{Zn}_2\text{X}_2$  diesen Rechnungen zufolge im Feststoff minimal instabiler ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) oder stabiler ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) als die entsprechenden Quecksilberhalogenide  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ . Generell sind die Zinkhalogenide gegenüber Disproportionierung stabiler. Weiterhin ergaben diese Rechnungen, dass die Zink- und Cadmiumhalogenide  $\text{Zn}_2\text{X}_2$  bzw.  $\text{Cd}_2\text{X}_2$  in der Gasphase instabil sind und eine Synthese der Halogenide über Gasphasenreaktionen nicht möglich ist. In einer Arbeit berichteten *Kerridge et al.* über die Reaktion von Zink in einer  $\text{ZnCl}_2$ -Schmelze bei Temperature zwischen 500 und  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Anschließendes schnelles Einfrieren ergab ein gelbes Glas, welches eine reduzierte Zinkspezies enthielt, die allerdings nur mittels

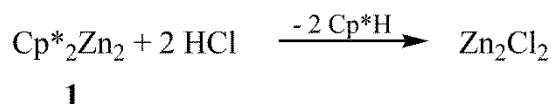
Raman-Spektroskopie analysiert werden konnte und somit das Auftreten der Zn(I)-Spezies nicht gesichert ist.<sup>[112]</sup> Beim Lösen in Wasser, wasserfreiem Methanol, Aceton und Ethylacetat wurde die Bildung elementaren Zinks beobachtet. Alle Versuche, die niedervalente Zink-Spezies mit Bipyridyl, EDTA, Ammoniumacetat, Thiocyanat, Oxalat oder auch Sulfat zu komplexieren, um diese von der noch vorhandenen Zn(II)-Spezies zu trennen, schlugen fehl. Ramanspektren der Zn/ZnCl<sub>2</sub>-Schmelze zeigten eine Absorptionsbande bei 175 cm<sup>-1</sup>, die einer Zn-Zn-Schwingung zugeordnet wurde.<sup>[112]</sup> Kürzlich gelang es *Schnöckel et al.* MgCl bzw. Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu synthetisieren. Dabei wurden MgB<sub>2</sub> und HCl in der Gasphase zur Reaktion gebracht (Schema 37).<sup>[113]</sup>



**Schema 37: Synthese von MgCl in der Gasphase.**<sup>[113]</sup>

Die reaktiven Spezies wurden dann bei tiefen Temperaturen in einer Ar-Matrix eingefangen und es wurden IR- sowie Raman-Spektren aufgenommen.

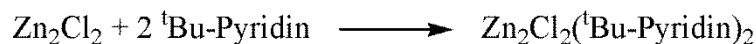
Da Zn<sub>2</sub>X<sub>2</sub> den theoretischen Studien zufolge über die Gasphase nicht zugänglich war, wurde ein nasschemischer Ansatz verfolgt. Dabei wurde **1** mit zwei Äquivalenten etherischer HCl bei tiefer Temperatur zur Reaktion gebracht (Schema 38).



**Schema 38: Nasschemische Synthese von Zn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**

Bei Zugabe der etherischen HCl fiel nach kurzer Zeit des Rührens ein leicht gelblicher Feststoff aus. Dieser wurde abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats konnten Signale von Cp\*H identifiziert werden. Dieses Ergebnis wurde nochmal durch Versuche im NMR-Röhrchen bestätigt. Der Feststoff ist in organischen Lösemitteln unlöslich und zersetzt sich bei ca. 147 °C unter Bildung eines grauen Feststoffs. Ein Raman-Spektrum konnte nicht aufgenommen werden, da sich der weiße Feststoff während der Messung zersetzt hat und man nur ein sehr breites Signal erhielt. Des Weiteren ist die Probe grau-schwarz geworden.

Aufgrund der Unlöslichkeit des gelblichen Feststoffes wurde die Verbindung mit <sup>t</sup>Bu-Pyridin umgesetzt und auskristallisiert (Schema 39).



Schema 39: Synthese des <sup>t</sup>BuPy-stabilisiertem  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$ .

Die erhaltenen Kristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, wobei nicht die erhoffte  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(^t\text{Bu-Pyridin})_2$ -Struktur erhalten wurde (Schema 39), sondern die Struktur von  $\text{ZnCl}_2(^t\text{Bu-Pyridin})_2$ . Zum Vergleich wurde dieselbe Reaktion mit  $\text{ZnCl}_2$  und <sup>t</sup>Bu-Pyridin durchgeführt. In Abbildung 11 sind die Raman-Spektren der beiden Verbindungen dargestellt.

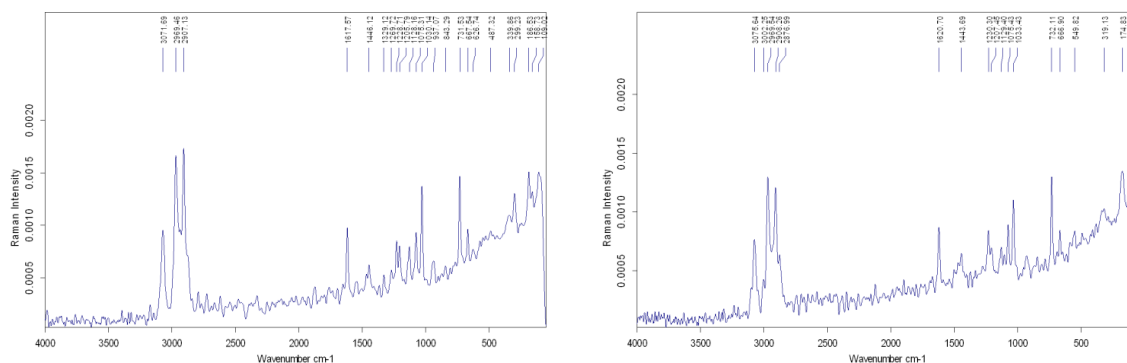
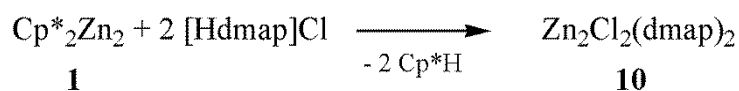


Abbildung 11: Raman-Spektren von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(^t\text{Bu-Py})_2$  (links) und  $\text{ZnCl}_2(^t\text{Bu-Py})_2$  (rechts).

Die Raman-Spektren weisen beide bei Wellenzahlen oberhalb von  $700 \text{ cm}^{-1}$  keine Unterschiede auf. Im Bereich zwischen  $160$  und  $668 \text{ cm}^{-1}$  allerdings sind einige Unterschiede zu sehen. Drei der Signale unterscheiden sich lediglich in der Intensität. Das Signal bei  $158 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum des  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(^t\text{Bu-Py})_2$  sieht man in dem Spektrum des  $\text{ZnCl}_2$ -Addukts nicht, was darauf schließen lässt, dass in dem rechten Spektrum eine Bindung zusätzlich auftritt. Des Weiteren ist die  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$ -Probe bei dem Messen der Raman-Spektren grau-schwarz geworden, was auf eine Disproportionierung des Zinks hindeutet und somit auf  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$ , was aber nicht die Struktur der Kristalle erklärt. Inwieweit es sich also bei dieser Probe tatsächlich um  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(^t\text{Bu-Pyridin})_2$  oder sich doch, wie die Einkristallstrukturanalyse zeigt, um  $\text{ZnCl}_2(^t\text{Bu-Pyridin})_2$  handelt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Da die Ergebnisse mit <sup>t</sup>Bu-Pyridin als Base nicht eindeutig waren, wurde  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit dem dmap-Hydrochlorid  $[\text{Hdmap}]\text{Cl}$  zu  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{dmap})_2$  (**10**) umgesetzt (Schema 40).



Schema 40: Synthese des dmap-stabilisiertem  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$ .

Die Reaktion wurde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, nach einigen Minuten fiel ein weißer Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff ist in organischen Lösemitteln nicht löslich. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Filtrats konnten Signale von  $\text{Cp}^*\text{H}$  identifiziert werden. Der Feststoff wurde über das laserinduzierte Zonenschmelzverfahren kristallisiert. Dabei entstand ein grauer Feststoff und die erhaltene Kristallstruktur von  $\text{ZnCl}_2(\text{dmap})_2$  (**11**) ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

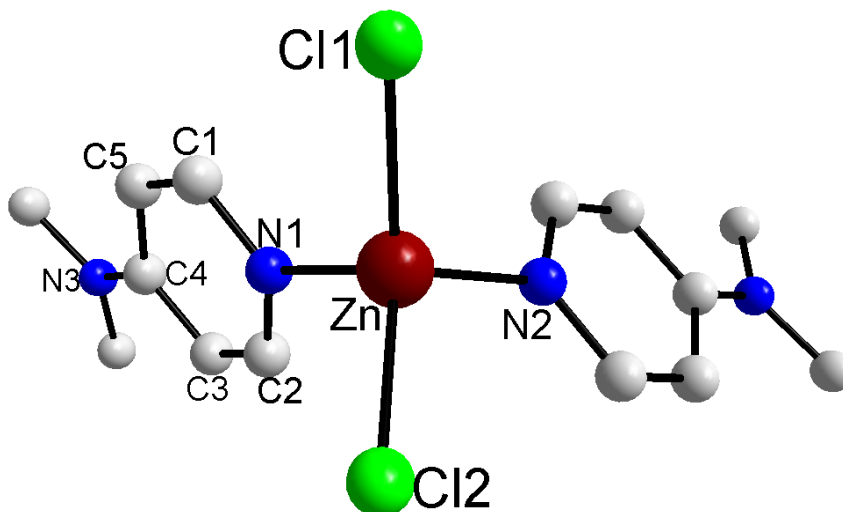


Abbildung 12: Kristallstruktur von **11**.

Verbindung **11** ist bekannt und die Kristalldaten sind mit denen aus der Literatur identisch.<sup>[114]</sup> Aus diesem Grund wird die Struktur von **8** nicht weiter diskutiert.

Die Bildung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  während der Reaktion, die Bildung des grauen Feststoffs und die erhaltene Kristallstruktur von **11** lassen darauf schließen, dass  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{dmap})_2$  bei der Reaktion in Schema 40 erhalten wurde und bei dem Kristallisationsversuch in Zn und **11** disproportioniert ist.

Um dies weiter zu untersuchen, wurden von  $\text{ZnCl}_2(\text{dmap})_2$  und von dem hypothetischen  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{dmap})_2$  Ramanspektren gemessen.

Der theoretische Wert der Zn-Zn-Bindung im Ramanspektrum liegt bei  $175 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[112]</sup> Allerdings sind sowohl im Ramanspektrum von **10** sowie von **11** solche Signale zu erkennen (Abbildung 13). Dies lässt keine Schlüsse über eine vorhandene Zn-Zn-Bindung zu.

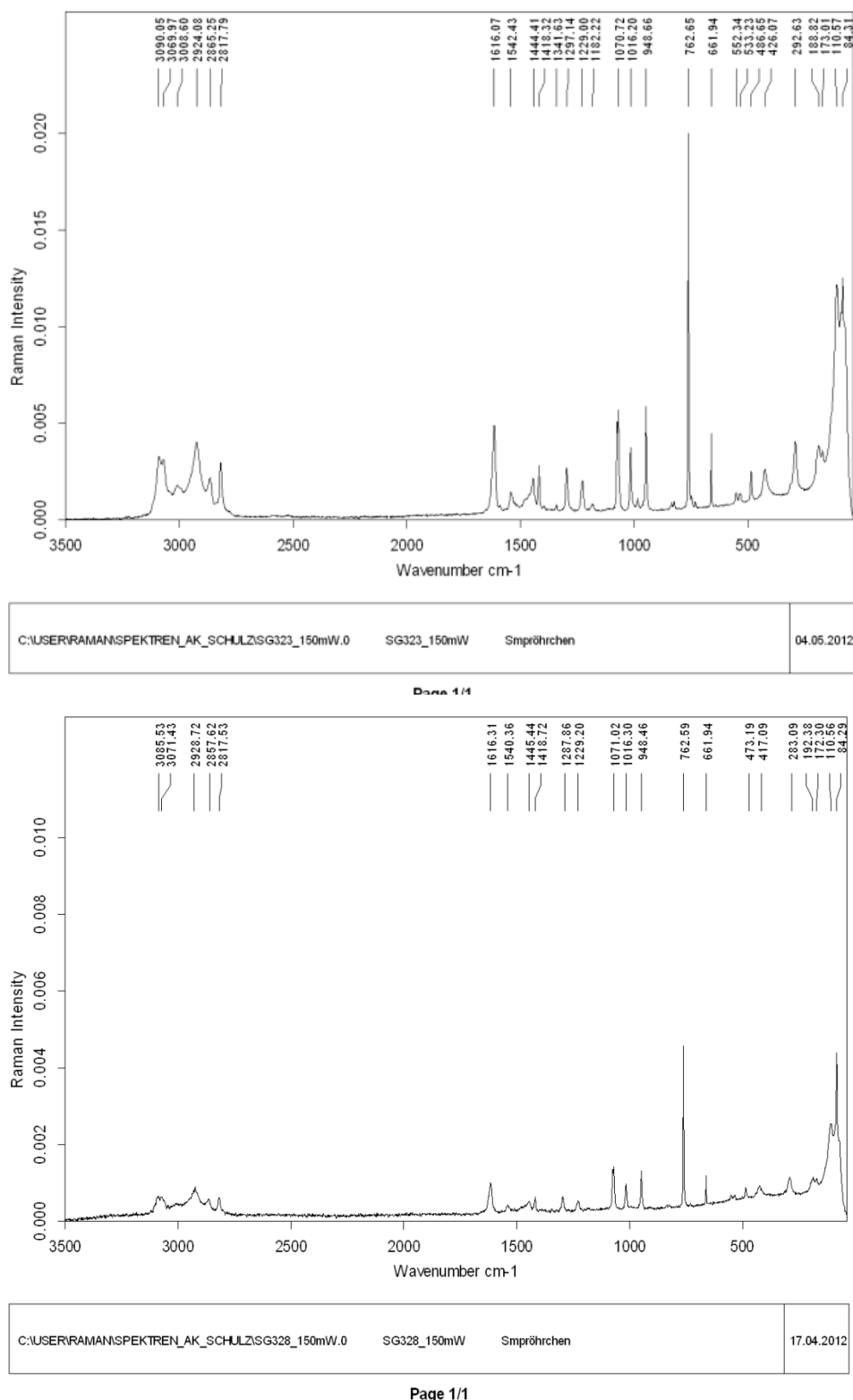


Abbildung 13: Raman-Spektren von  $\text{ZnCl}_2(\text{dmap})_2$  (oben) und  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{dmap})_2$  (unten).

Das einzige eindeutige Ergebnis, dass auf das Vorhandensein von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  schließen lässt, ist die Bildung des grauen Feststoffs bei thermaler sowie elektromagnetischer Belastung. Andere analytische Methoden zeigten keine eindeutigen Ergebnisse. Daher sind weitere Untersuchungen notwendig um die Bildung von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  eindeutig nachzuweisen.

### 3.2 Zn(I)-Verbindungen als Reduktionsmittel

*Carmona et al.*<sup>[88]</sup> und unsere Arbeitsgruppe führten Cyclovoltametrie-Messungen von Zn(I)-Verbindungen durch. Unter oxidativen Bedingungen konnten für **1** und **2** zwei monoanionische Stufen ermittelt werden. Unter reduktiven Bedingungen belegt elementares Zink die Elektrode.<sup>[88]</sup> Bei  $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N}=\text{Dipp})_2]\text{-Zn-Zn-Cp}^*$  erfolgt bei Reduktion ebenfalls eine Belegung des Elektroden-Materials durch elementares Zink. Unter oxidativen Bedingungen kann für  $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N}=\text{Dipp})_2]\text{-Zn-Zn-Cp}^*$  ein mehrstufiger Prozess beobachtet werden. Dies zeigt, dass Oxidationsreaktionen mit Zn(I)-Verbindungen prinzipiell möglich sind. Eine Auflösung/Messungen der einzelnen Stufen war jedoch nicht möglich (Abbildung 14).

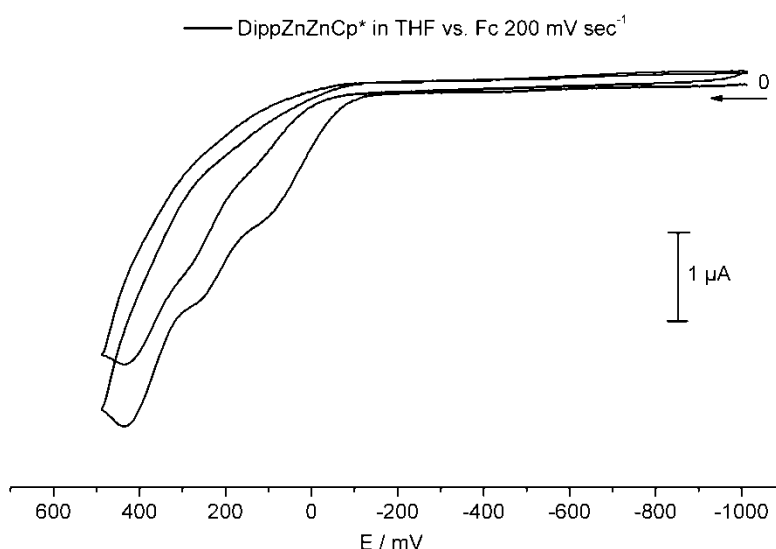
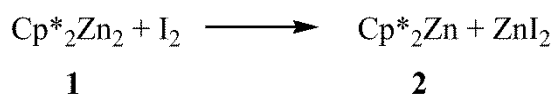


Abbildung 14: Zykelvoltamogramm von  $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N}=\text{Dipp})_2]\text{-Zn-Zn-Cp}^*$ .

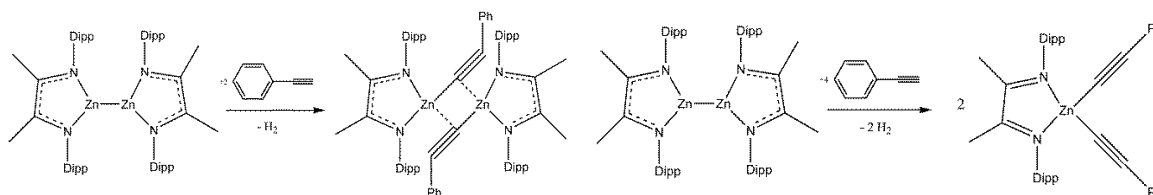
Trotz dieser Ergebnisse sind nur drei Beispiele für die reduktive Wirkung von Zn(I)-Verbindungen ohne eine beobachtbare Disproportionierung publiziert worden. Im Gegensatz dazu wurden zahlreiche Studien zu der reduktiven Wirkung von Mg(I)-Verbindungen seit ihrer Darstellung im Jahre 2007 durch *Jones et al.* publiziert.<sup>[115-121]</sup> Die erste Oxidationsreaktion wurde von *Carmona et al.* mit  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  **1** und  $\text{I}_2$  durchgeführt (Schema 41).<sup>[56]</sup>



Schema 41: Reaktion von **1** mit elementarem Iod.<sup>[56]</sup>

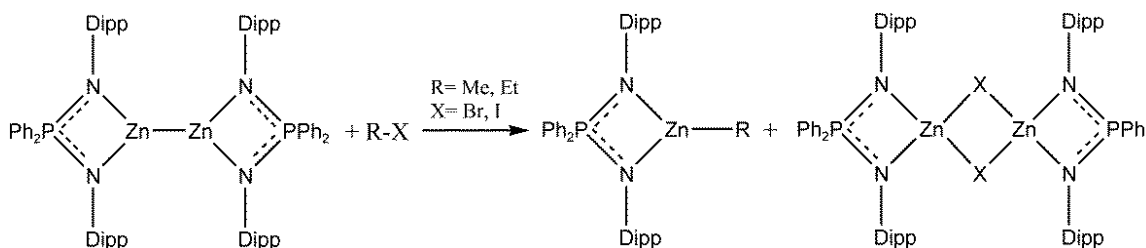
Kürzlich wurden von *Yang et al.* weitere Oxidationsreaktionen mit Zn(I)-Verbindungen durchgeführt.<sup>[83]</sup> Hierbei wurde die Zn(I)-Verbindung mit Phenylacetylen in verschiedenen

Verhältnissen umgesetzt. Dabei wird das Zinkacetylen-Dimer bzw. das Zinkdiacetylen gebildet (Schema 42).



Schema 42: Reaktionen einer Zn(I)-Verbindung mit Phenylacetylen.<sup>[83]</sup>

Des Weiteren reagieren Zn(I)-Verbindungen mit Alkylhalogeniden R-X (R= Me, Et; X= Br, I) unter C-X-Bindungssplattung zu den entsprechenden Zinkalkylkomplexen und Zinkhalogenid-Dimeren (Schema 43).<sup>[82]</sup>



Schema 43: Reaktion einer Zn(I)-Verbindung mit Alkylhalogeniden.<sup>[104]</sup>

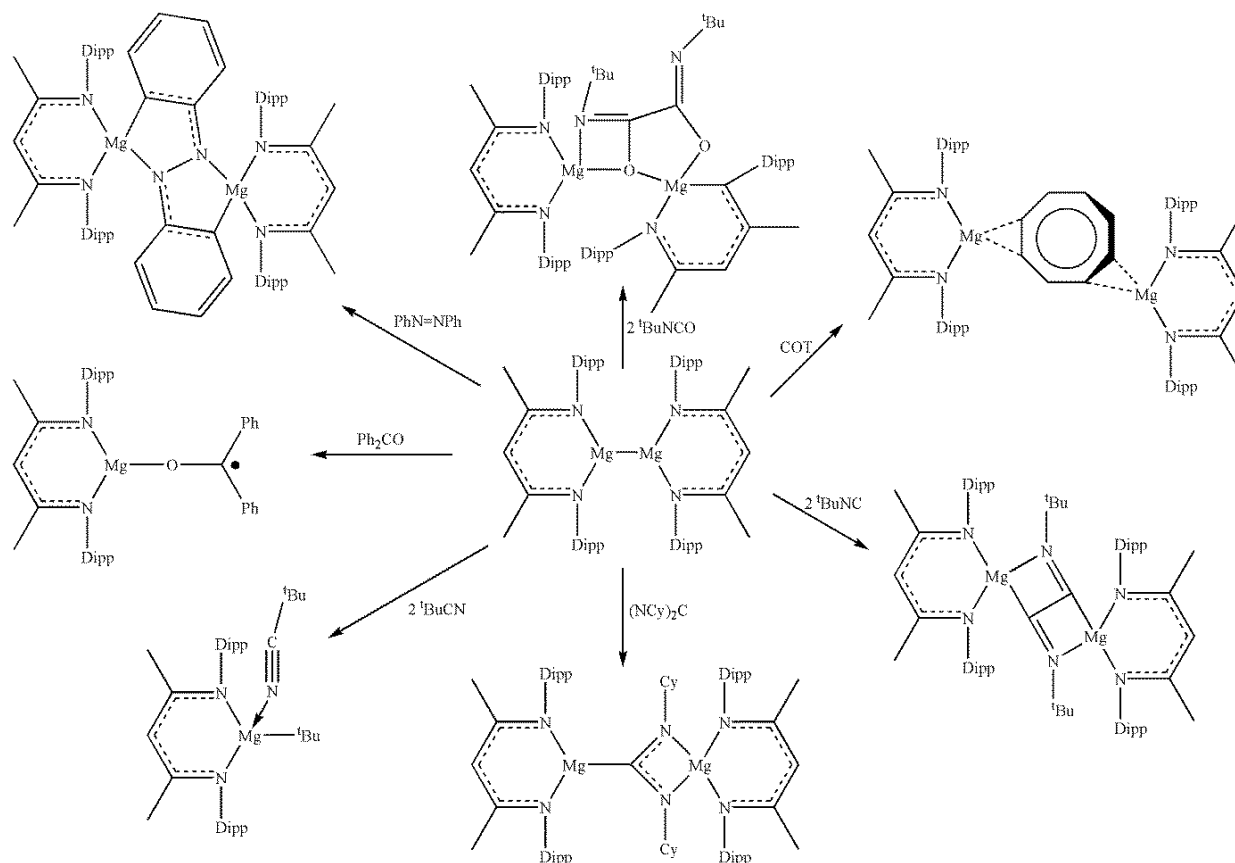
Unser Interesse galt daher der Untersuchung der Redoxaktivität von Zink(I)-Verbindungen. Zu Beginn dieser Studien wurden die Zn(I)-Verbindungen Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> **1** und L<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> **6** (L= HC[C(Me)NMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) mit verschiedenen organischen Molekülen zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Reaktivität von **1** und **6** in Gegenwart von organischen Molekülen.

Reagenz	Keine Reaktion
Benzophenon	<b>X</b>
R-N=C=N-R	<b>X</b>
PhN=NPh	<b>X</b>
R-NCO	<b>X</b>
R-CN	<b>X</b>
R-NC	<b>X</b>
COT	<b>X</b>

L<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> reagiert mit keinem der in der Tabelle 3 aufgeführten Moleküle. Bei höheren Temperaturen disproportionieren die Zn(I)-Komplexe. Im Gegensatz dazu reagieren

Mg(I)-Verbindungen mit allen gezeigten organischen Molekülen schon bei tiefen Temperaturen (Schema 44).<sup>[115-120]</sup>



Schema 44: Redoxreaktionen von Mg(I)-Verbindungen.<sup>[115-120]</sup>

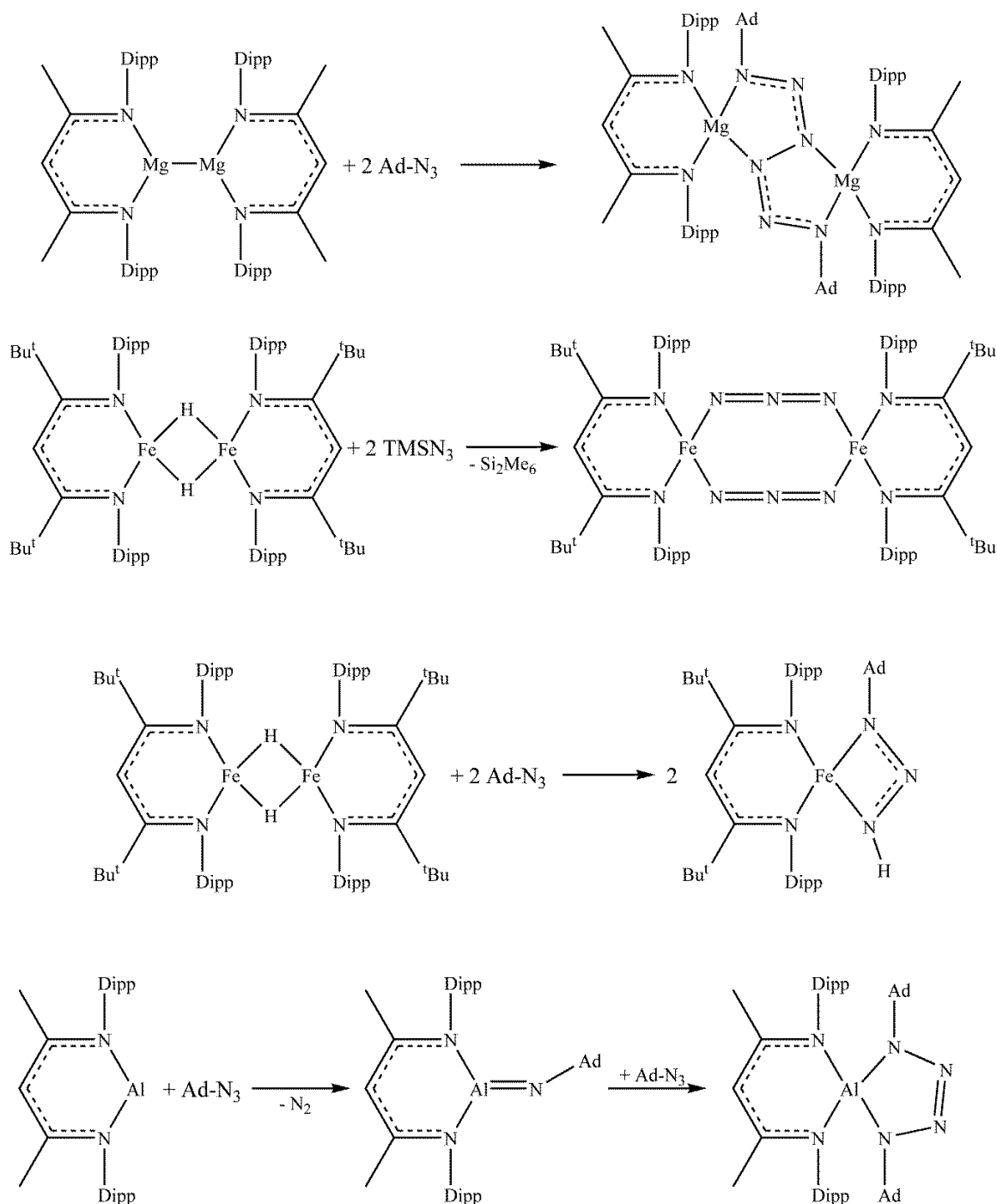
Dieser Reaktivitätsunterschied könnte daran liegen, dass das Zink elektronegativer als Magnesium ist und somit die Mg(I)-Verbindungen ionischer sind. Im Vergleich zu den Mg(I)-Verbindungen zeigen die Zn(I)-Komplexe deutlich geringere Redoxpotentiale.

### 3.2.1 Reaktionen von Zn(I)-Verbindungen mit Gruppe 14-Aziden und Synthese des ersten Zn-Hexazenkomplexes

Daraufhin wurden Studien mit Gruppe 14-Aziden durchgeführt. In der Literatur sind schon einige Reaktionen von metallorganischen Verbindungen mit Aziden bekannt (Schema 45), wobei zumeist niedervalente Metallverbindungen verwendet wurden. Jones *et al.* erhielten bei der Reaktion von einer Mg(I)-Verbindung mit zwei Äquivalenten  $\text{AdN}_3$  einen Hexazenkomplex mit einer zentralen  $\text{AdNNNNNNAd}^{2-}$ -Einheit.<sup>[116]</sup> Roesky *et al.* hingegen beobachteten bei Reaktion einer Al(I)-Verbindung mit zwei Äquivalenten  $\text{AdN}_3$  eine  $\text{N}_2$ -



Eliminierung und erhielten als Produkt ein Tetrazolderivat.<sup>[122]</sup> Dabei reagiert der Al(I)-Komplex zuerst mit einem Äquivalent  $\text{AdN}_3$  unter Stickstoffeliminierung und Bildung eines Al-Ylids. Das Ylid reagiert mit einem weiteren Äquivalent  $\text{AdN}_3$  unter Cycloaddition zu dem Tetrazolderivat (Schema 45). *Holland et al.* erhielten bei der Reaktion eines Fe(II)-Hydrids mit zwei Äquivalenten  $\text{TMSN}_3$  unter Bildung des Hexamethyldisilans ein Eisenazid-Dimer,<sup>[123]</sup> während die Reaktion des Fe(II)-Hydrids mit zwei Äquivalente  $\text{AdN}_3$  unter Insertion des Azids in die Fe-H-Bindung verläuft.<sup>[123]</sup>



Schema 45: Reaktionen von metallorganischen Verbindungen mit Aziden.<sup>[116,122,123]</sup>

Zu Beginn unserer Untersuchungen wurde  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit einem aromatischen Azid ( $\text{PhN}_3$ ) und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  zur Reaktion gebracht. Die Reaktion mit  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  und zwei Äquivalenten  $\text{TMSN}_3$  wurde in Hexan unter Eiskühlung durchgeführt. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der allerdings in organischen Lösemitteln nicht mehr löslich war. Es wurde während der gesamten Reaktion keine Bildung von Zink bzw. von  $\text{N}_2$  beobachtet. Das IR-Spektrum dieses weißen Feststoffs zeigt zwei Azid-Banden bei  $2113$  und  $2147\text{ cm}^{-1}$ , die im Vergleich zu der Bande des  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  ( $2051\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben ist (Abbildung 15). Während eines NMR-Versuchs konnte die Bildung von  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$  beobachtet werden.

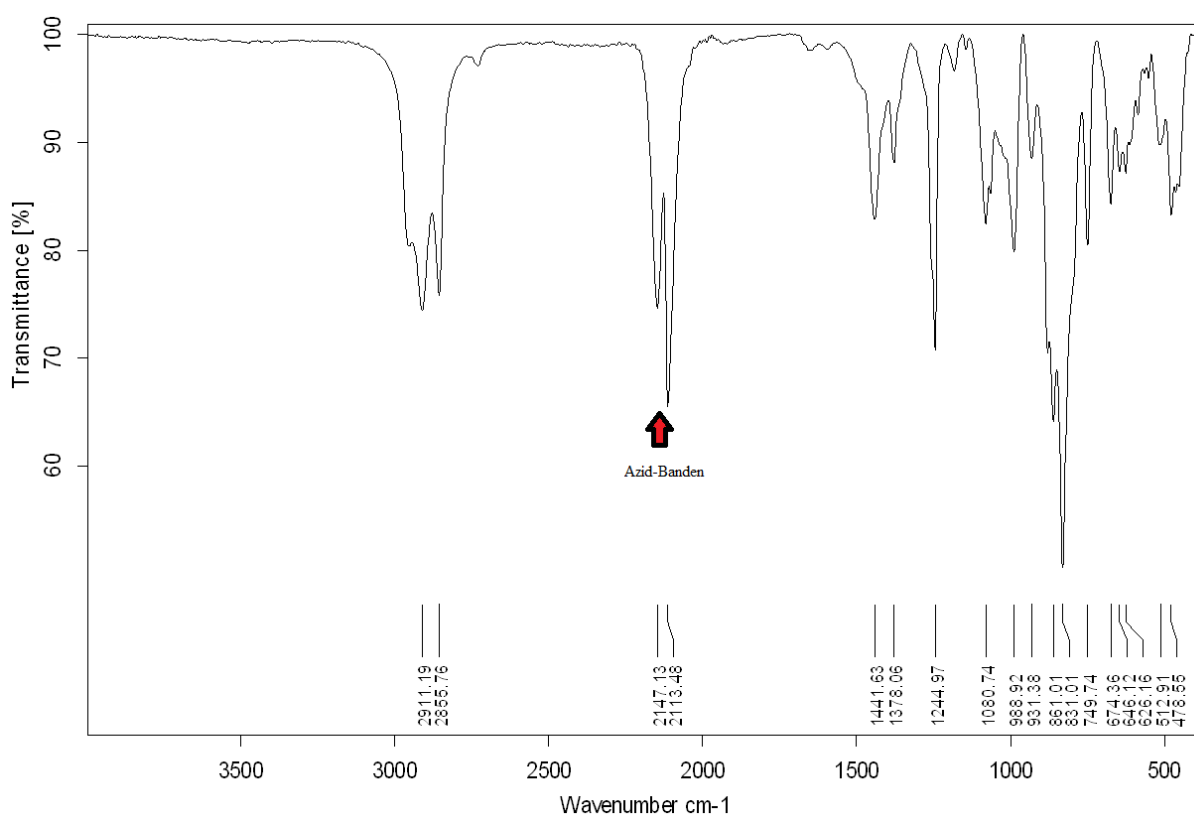
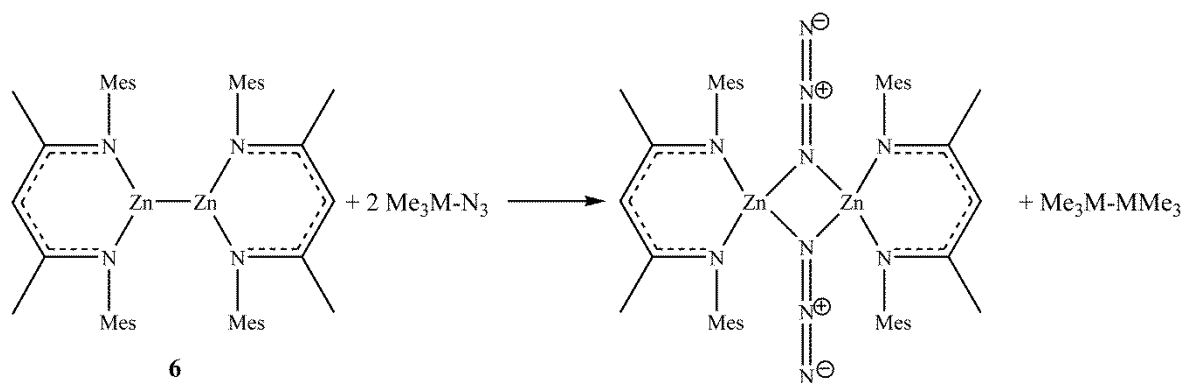


Abbildung 15: IR-Spektrum des Produkts aus der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .

Die Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{PhN}_3$  führte zu einem gelben unlöslichen Feststoff. Das IR-Spektrum dieses Feststoffs zeigte allerdings keine Azid-Bande mehr. Um die Löslichkeit der Produkte zu erhöhen wurden im Folgenden die Reaktionen mit  $\text{L}_2\text{Zn}_2$  durchgeführt.

**6** reagiert mit 2 Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{M-N}_3$  ( $\text{M} = \text{Si, Sn}$ ) zu dem bereits bekannten Zinkazid-Dimer  $[\text{MesnacnacZnN}_3]_2$ <sup>[124]</sup> und dem entsprechenden Disilan bzw. Distannan (Schema 46).<sup>[125]</sup>



Schema 46: Reaktion von Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>M-N<sub>3</sub>.<sup>[125]</sup>

Im IR-Spektrum des Zinkazid-Dimers erscheinen die Azid-Banden bei 2115 und 2160 cm<sup>-1</sup>.<sup>[124]</sup> Durch diese Reaktivität von **6**, durch die IR-Daten und die Bildung von Hexamethyldisilan kann man darauf schließen, dass bei der Reaktion von Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> mit TMS-N<sub>3</sub> ebenfalls ein Zinkazid-Dimer [Cp\*<sub>2</sub>ZnN<sub>3</sub>]<sub>2</sub> entstanden ist.

Diese Reaktivität zeigen ebenfalls Mg(I)-Verbindungen, die mit R<sub>3</sub>M-Cl (M= Si, Ge, Sn) zur Reaktion gebracht werden. Durch reduktive Kopplung entstehen R<sub>3</sub>M-MR<sub>3</sub> und die entsprechende Mg(II)-Cl-Spezies (Schema 47).<sup>[117]</sup>



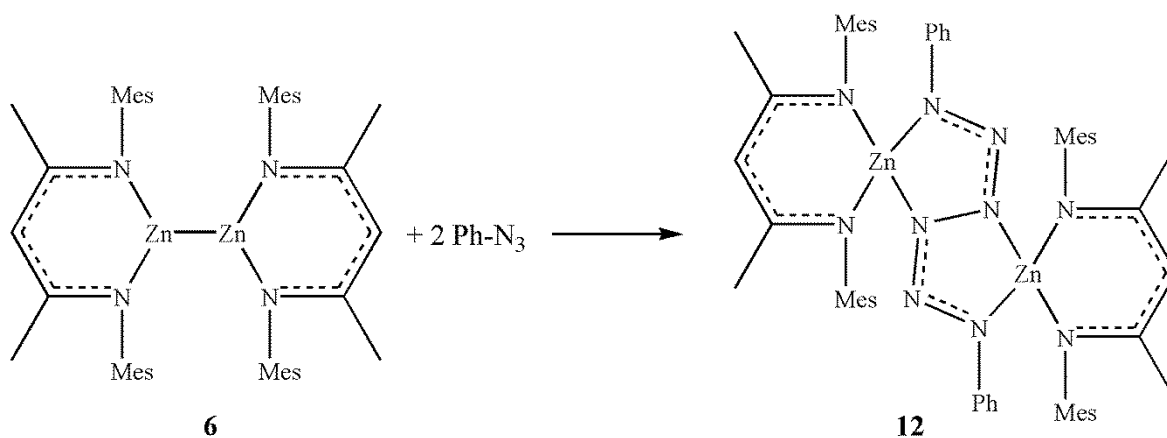
Schema 47: M-M-Kopplung durch Mg(I)-Verbindungen.<sup>[117]</sup>

Wie bereits erwähnt, werden durch Reaktionen von Mg(I)- und Fe(I), bzw. Fe(II)-Verbindungen mit organischen Aziden Hexazenenkomplexe gebildet.<sup>[116,126,127]</sup> Dies sollte nun auch auf die Zn(I)-Verbindungen angewandt werden.

**6** wurde mit PhN<sub>3</sub> bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde ein orangener Feststoff in 85 %iger Ausbeute isoliert, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Signale zeigte, die zum Eduktspektrum stark verschoben waren und eine andere Aufspaltung aufwiesen. Die Integration der Mesnacnac/Ph-Signale weist ein Verhältnis von 1:1 auf. Im IR-Spektrum konnte keine Azid-Bande identifiziert werden. Des Weiteren wurde während der Reaktion keine Gasentwicklung (N<sub>2</sub>) beobachtet. Aus einer Fluorbenzol-Lösung wurden Kristalle, die mittels Einkristallstrukturanalyse

charakterisiert werden konnten, erhalten Man findet einen Hexazen-Komplex mit einer  $\text{Ph}_2\text{N}_6$ -Einheit, die zwei MesnacnacZn-Einheiten miteinander verbrückt (Schema 48).<sup>[125]</sup>

Die Reaktion von **6** mit  $\text{DippN}_3$  verläuft analog.



Schema 48: Darstellung des ersten Zink-Hexazenkomplexes.

Die Kristallstruktur von **12** ist in Abbildung 16 dargestellt. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

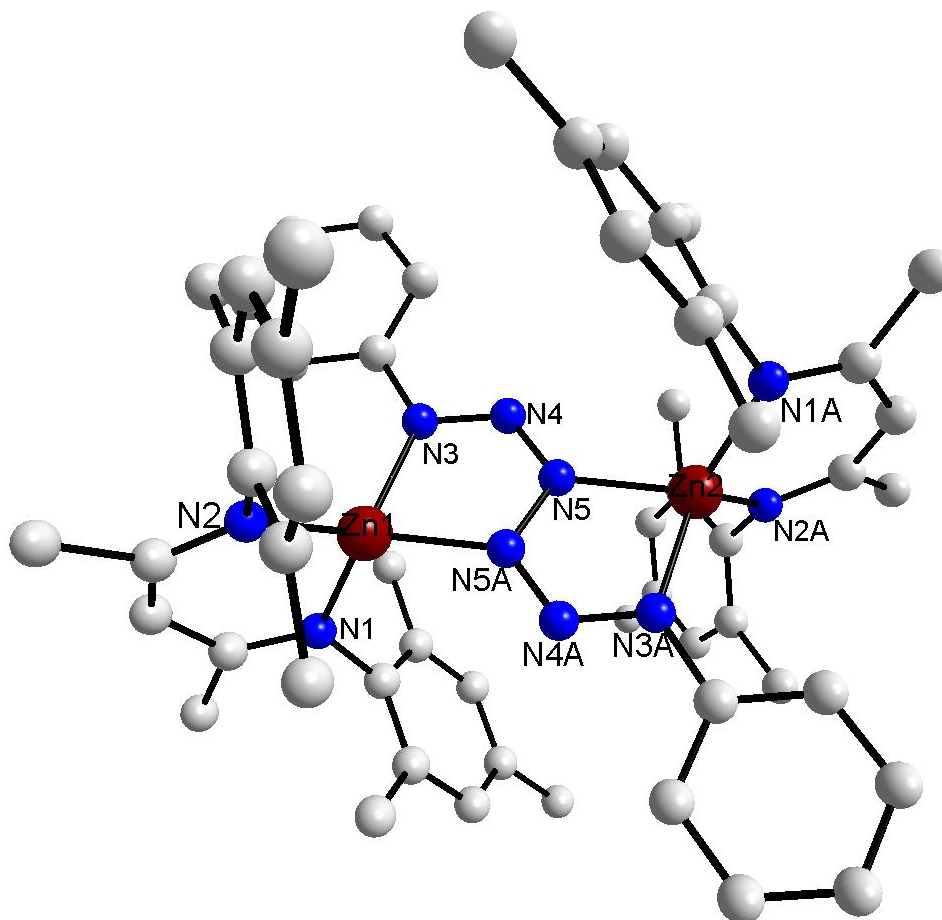


Abbildung 16: Kristallstruktur von **12**.<sup>[125]</sup>

Verbindung **12** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die tetraedrisch koordinierten Zinkatome sind über den N,N-chelatisierenden Liganden in einen sechsgliedrigen  $C_3N_2Zn$ -Ring und zudem über den Hexazen-Liganden in einen fünfgliedrigen  $N_4Zn$ -Ring eingegliedert. Die Zinkatome sind etwas außerhalb der Ebene der  $C_3N_2Zn$ -Ringe (Abweichung von der Ebene 0.4249 Å, die gemittelte Abweichung der Ligandenatome von der Ebene beträgt 0.0368 Å), wohingegen die  $N_4Zn$ -Ringe nahezu planar sind (Abweichung von der Ebene 0.0057 Å). Die zentrale  $PhN_6Ph$ -Einheit nimmt eine verbrückende Position ein und ist an zwei Zinkatome gebunden. In Tabelle 4 sind wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **12** zusammengefasst.

**Tabelle 4: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 12.**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Zn1-N1	1.951 (12)	N3-N4-N5	117.35 (11)
Zn1-N2	1.935 (12)	N4-N5-N5A	115.78 (14)
Zn1-N3	2.016 (12)	N1-Zn1-N5A	112.55 (5)
Zn1-N5A	1.980 (12)	N1-Zn1-N3	120.06 (5)
N3-N4	1.304 (17)	N2-Zn1-N3	120.36 (5)
N4-N5	1.302 (16)	N2-Zn1-N5A	127.76 (5)
N5-N5A	1.403 (2)	N2-Zn1-N1	99.37 (5)

Die Zn-N-Bindungslängen sind innerhalb der sechsgliedrigen  $C_3N_2Zn$ -Ringe mit 1.95(12) Å für die Zn1-N1-Bindung und 1.93(12) Å für die Zn1-N2-Bindung etwas kürzer als die Zn-N-Bindungslängen in den fünfgliedrigen  $N_4Zn$ -Ringen (Zn1-N3 2.01(12) Å und Zn1-N5A 1.98(12) Å). Die unterschiedlichen N-N-Bindungslängen innerhalb des Hexazen-Liganden geben Aufschluss über die Lokalisierung der Elektronen. Die zentrale N5-N5A-Bindung ist mit 1.403(2) Å signifikant länger als die übrigen N-N-Bindungen (N3-N4 1.304(17) Å und N4-N5 1.302(16) Å). Der N3-N4-N5-Bindungswinkel beträgt 117.35(11)° und ist mit den Bindungswinkeln der von *Jones et al.* und *Holland et al.* publizierten Hexazenenkomplexen vergleichbar.<sup>[116,126]</sup>

Die Hexazeneinheit kann am besten als ein dianionischer Ligand mit einer zentralen N5-N5A-Einfachbindung und zwei allylähnlichen monoionischen  $N_3$ -Einheiten mit

delokalisierten  $\pi$ -Elektronen beschrieben werden. Es sind demnach vier Resonanzstrukturen möglich (Abbildung 17).

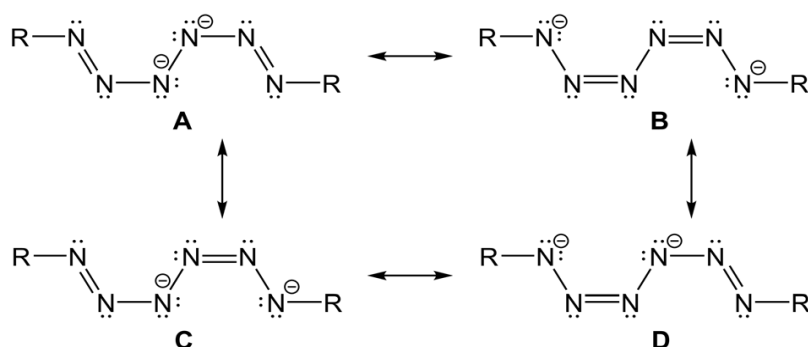


Abbildung 17: Resonanzstrukturen des Hexazenliganden.

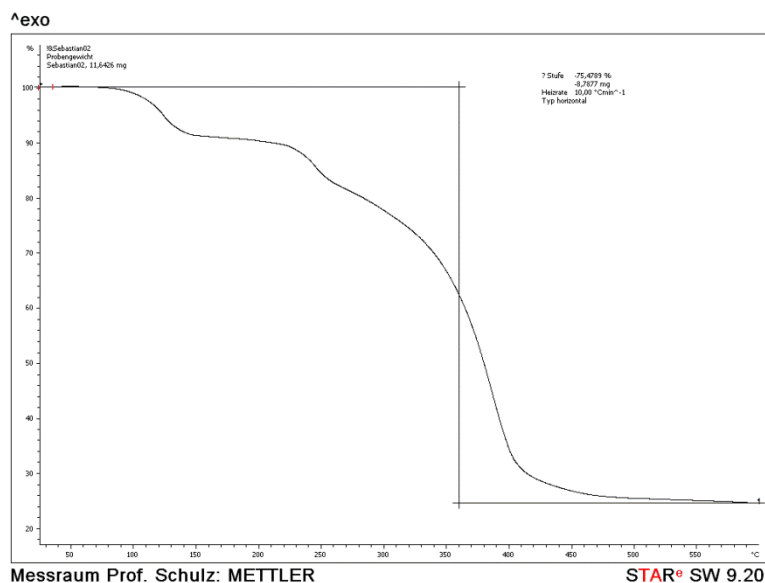
Hierbei sind die Resonanzstrukturen **C** und **D** identisch. Struktur **A** ist aufgrund der benachbarten negativen Ladungen am unwahrscheinlichsten. Die Resonanzstrukturen mit einer zentralen Einfachbindung und delokalisierten  $\pi$ -Elektronen in den terminalen  $N_3$ -Einheiten stimmen perfekt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Quantenchemische Rechnungen unterstützen dies. Laut einer natural population Analyse (NPA) beträgt die Ladung der  $N_6$ -Einheit  $-1.76e$ .<sup>[108]</sup> Diese Ladung wird wie folgt aufgeteilt:

Tabelle 5: Ladungsaufteilung in der Hexazeneinheit.

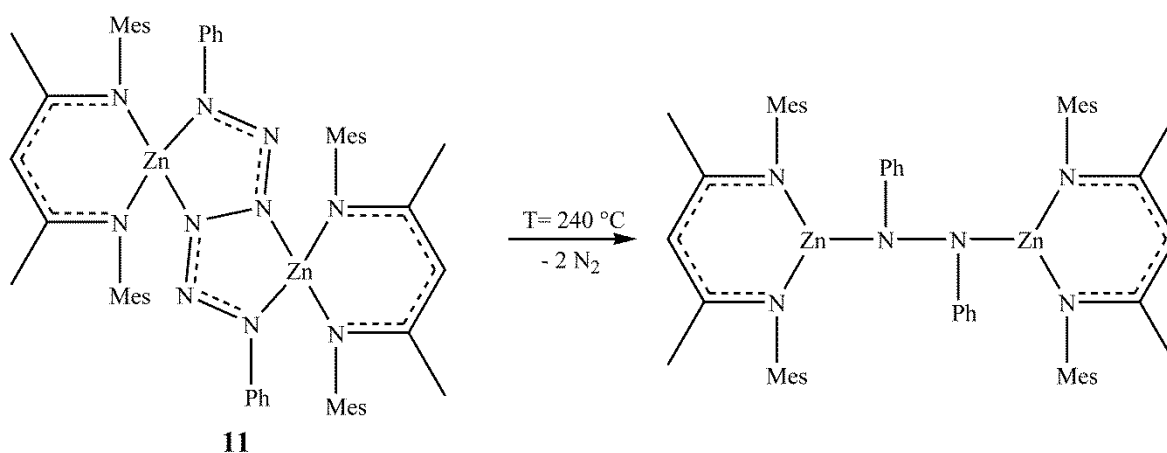
Atom	Ladung
N3	$-0.5e$
N4	$-0.03e$
N5	$-0.35e$

Hexazenkomplexe sind sehr selten und bislang wurden lediglich drei Magnesiumhexazen-<sup>[116]</sup> und vier Eisenhexazenkomplexe<sup>[126-128]</sup> strukturell charakterisiert. Bis zu diesen Ergebnissen waren ausschließlich Hexazenkomplexe bekannt, die durch  $AdN_3$  gebildet wurden. **12** ist das erste Beispiel eines Hexazenkomplexes, der sterisch kleinere (Ph) organische Reste am Azid besitzt.

Thermogravimetrie-Messungen von **12** zeigen einen ersten Massenverlust (8 %) ab 82 °C, was auf den Verlust des Lösemittels Fluorbenzol zurück zuführen ist, das einen Siedepunkt von 85 °C aufweist. Die zweite Stufe beginnt bei 220 °C und liegt mit einem Massenverlust von ca. 5 % im Bereich der molaren Masse von zwei Stickstoffmolekülen. Die dritte Stufe beginnt bei 260 °C und ist mit der kompletten Zersetzung des Moleküls gleichzusetzen (Abbildung 18).

Abbildung 18: TGA von **12**.

Da bei der zweiten Stufe in der TGA anscheinend zwei  $N_2$ -Moleküle eliminiert wurden, wurde eine größere Menge von **12** im Kolben in einem Metallbad auf 245 °C erhitzt. Da der Schmelzpunkt von **12** bei 239 °C liegt, entstand eine tiefrote Schmelze. Man konnte eine leichte Gasentwicklung beobachten, was ein Hinweis auf eine Stickstoffentwicklung sein könnte. Die erkaltete Schmelze wurde anschließend in Hexan gelöst. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt saubere Signale eines Hauptproduktes, bei dem die Ph- sowie die Signale des Liganden im Vergleich zu **12** sowie zu **6** stark verschoben sind. Die Integration der Signale zeigt ein Verhältnis der Ph/nacnac-Signale von 1:1. Das IR-Spektrum zeigt keine N-H-Bande. Die Bildung eines metallierten Hydrazinderivats ist nach folgendem Reaktionsschema möglich:

Schema 49: Mögliche Zersetzung von **12**.

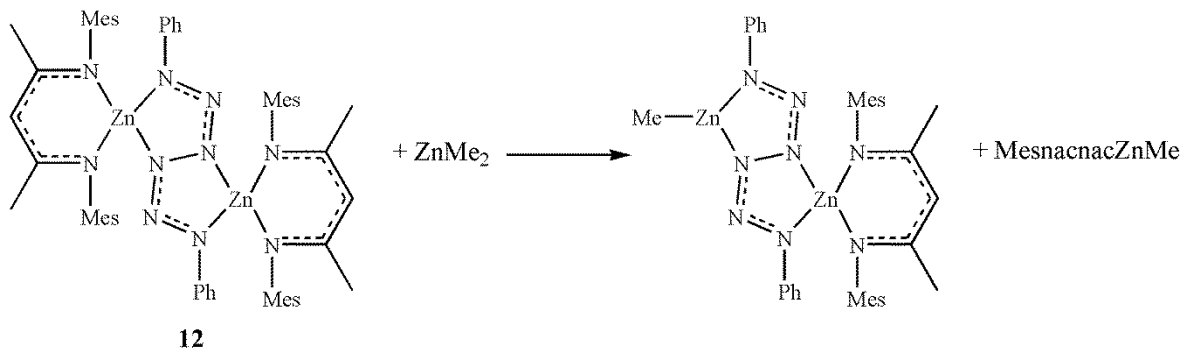
Eine Kristallstruktur des Zersetzungsproduktes von **12** konnte allerdings nicht erhalten werden.

Um zu zeigen, dass Hexazenkomplexe anhand ihrer IR-Spektren identifiziert werden können, wurde das IR-Spektrum von **12** mittels quantenchemischen Rechnungen bestimmt. Allerdings konnten anhand dieser Rechnungen keine eindeutigen Banden für die Hexazeneinheit zugeordnet werden, da diese durch Schwingungen des Liganden überlagert werden. Daher sind weitere Untersuchungen nötig.

### 3.2.2 Folgechemie des Hexazenkomplexes

In dieser Arbeit konnte bereits gezeigt werden, dass Zinkalkyle mit Zn(I)-Verbindungen unter Disproportionierung und Ligandenaustausch reagieren. Dieser Ligandenaustausch soll sich nun auch bei den Hexazenkomplexen zu Nutze gemacht werden.

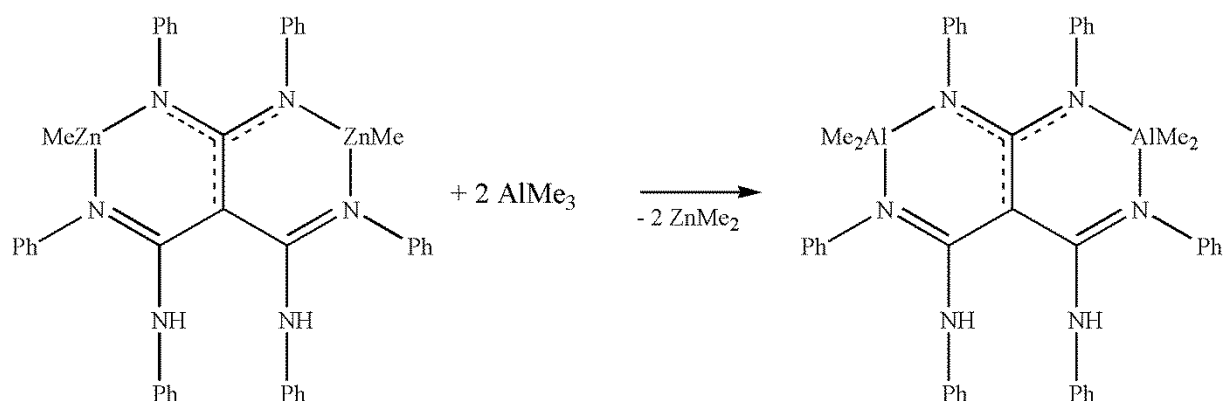
**12** wurde hierzu mit einem Äquivalent  $\text{ZnMe}_2$  bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde der bereits bekannte Komplex  $\text{MesnacnacZnMe}$  eindeutig identifiziert. Die Integration der verbleibenden Signale zeigt ein Verhältnis der Me/Mesancnac-Signale von 1:1. Demnach kann man folgende Reaktion annehmen:



Schema 50: Reaktion von **12** mit  $\text{ZnMe}_2$ .

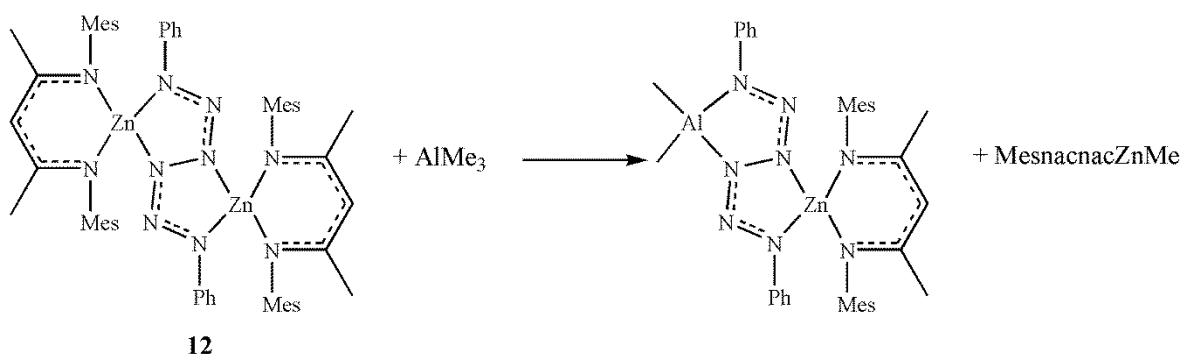
Kürzlich konnten *Schulz et al.* zeigen, dass es möglich ist,  $\text{ZnR}$ -Einheiten in metallierten Zink-Trisamidinen gegen Metallalkyle, wie z.B.  $\text{AlMe}_3$ , auszutauschen (Schema 51).<sup>[129]</sup>





Schema 51: Metallaustausch in Trisamidinen.<sup>[129]</sup>

Dieses Reaktionsprinzip sollte auf den Zinkhexazenkomplex **12** angewandt werden. Dabei wurde ein Äquivalent  $\text{AlMe}_3$  mit **12** zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet und ein NMR-Spektrum vom resultierenden Feststoff aufgenommen. Es wurde wieder MesnacnacZnMe eindeutig identifiziert und das Verhältnis der verbleibenden Me/Mesnacnac-Signale passt mit 2:1 zu folgendem Produkt:

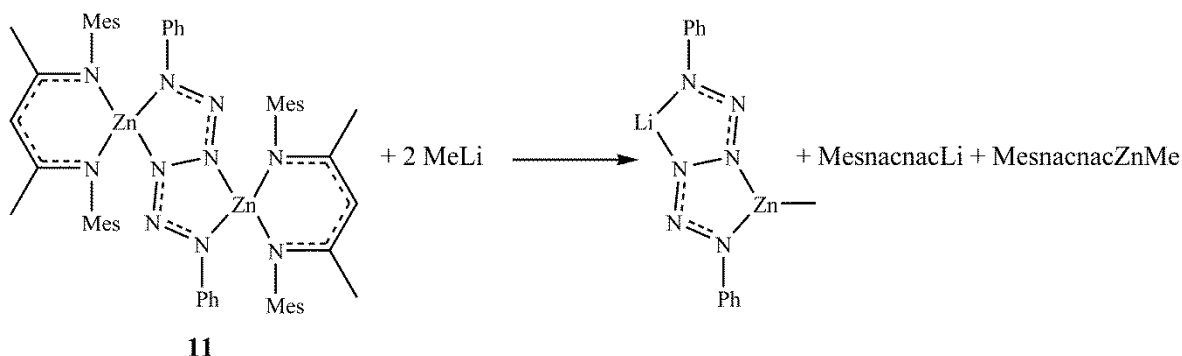


Schema 52: Reaktion von **12** mit  $\text{AlMe}_3$ .

MesnacnacZnMe konnte von den Hexazenkomplexen  $(^{\text{Me}}\text{LZn})-(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{ZnMe})$  und  $(^{\text{Me}}\text{LZn})-(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{AlMe}_2)$  nicht abgetrennt werden, da die Verbindungen eine sehr ähnliche Löslichkeit aufweisen. Aus diesem Grund konnten keine Elementaranalysen der reinen Hexazenkomplexe bestimmt werden. Zusätzlich wurden von den Gemischen IR-Spektren gemessen.

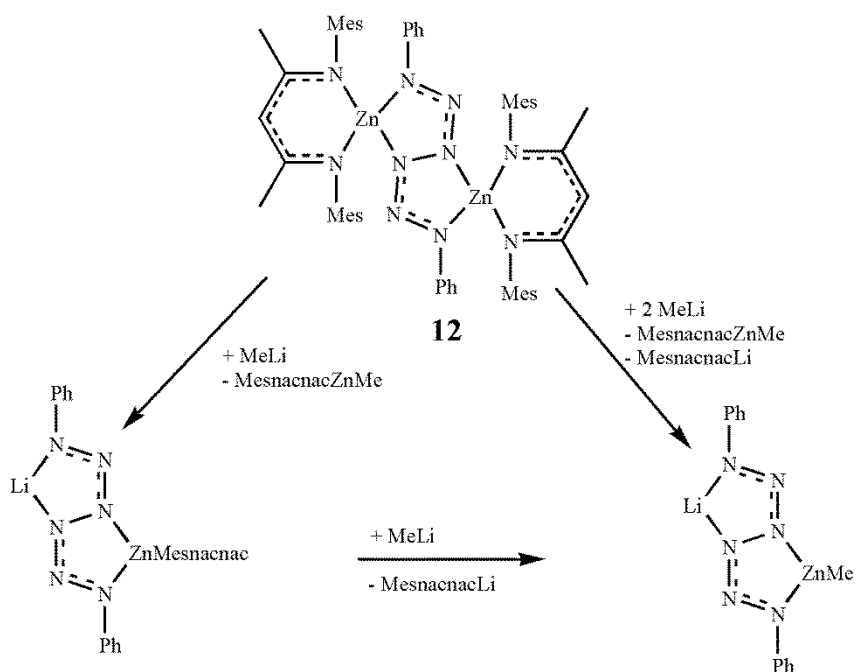
Im weiteren Verlauf sollten beide Zinkatome im Hexazenkomplex **12** durch Lithiumatome ausgetauscht werden. Die Reaktion wurde mit zwei Äquivalenten etherischem MeLi in Toluol bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Es resultierte ein gelber Feststoff, der abfiltriert wurde und in organischen Lösemitteln unlöslich ist. Im NMR-Spektrum des Filtrats konnte der erwartete Komplex MesnacnacZnMe identifiziert werden. Zudem war

eine zweite Mesnacnac-Spezies im Spektrum zu erkennen, die als MesnacnacLi identifiziert wurde. Dies lässt auf folgende Reaktion schließen:



Schema 53: Reaktion von 12 mit zwei Äquivalenten MeLi.

Um den postulierten Reaktionsverlauf zu verifizieren, wurde zunächst ein Äquivalent MeLi mit **12** zur Reaktion gebracht. Man beobachtete die Bildung eines orangenen Feststoffs, der in organischen Lösemitteln unlöslich ist. Im NMR-Spektrum des Filtrats waren nur die Signale von MesnacnacZnMe zu detektieren. Bei der Reaktion des orangenen Feststoffs mit einem weiteren Äquivalent MeLi erhielt man einen gelben Feststoff, der in organischen Lösemitteln unlöslich ist, und im NMR-Spektrum des Filtrats wurde MesnacnacLi identifiziert (Schema 54).



Schema 54: Reaktionsschema von 12 mit MeLi.

Von allen Hexazenverbindungen wurden IR-Spektren aufgenommen und mit bekannten Hexazenkomplexen sowie dem berechneten IR-Spektrum verglichen. Die Hexazenkomplexe  $(^{\text{Me}}\text{LZn})-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{ZnMe})$  und  $(^{\text{Me}}\text{LZn})-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{AlMe}_2)$  konnten von dem Nebenprodukt MesnacnacZnMe nicht vollständig abgetrennt werden. Die angegebenen IR-Daten sind daher nicht aussagekräftig, werden allerdings der Vollständigkeit halber mit aufgeführt. In Tabelle 6 werden diese Werte zusammengefasst.

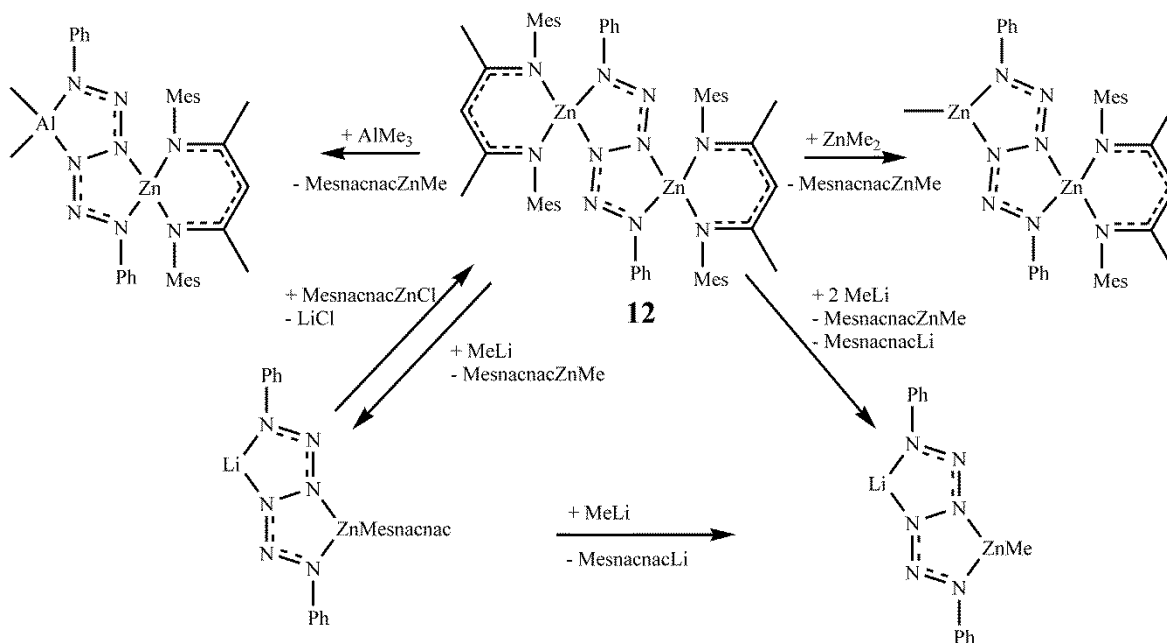
**Tabelle 6:** Vergleich der spezifischen IR-Banden der bereits bekannten und in dieser Arbeit vorgestellten Hexazenkomplexe.

Verbindung	N1-N2-N3	N1-N2	N1-C <sub>Ph</sub>
berechnet	949 cm <sup>-1</sup>	1209 cm <sup>-1</sup>	1278 cm <sup>-1</sup>
<b>12</b>	953 cm <sup>-1</sup>	1197 cm <sup>-1</sup>	1258 cm <sup>-1</sup>
$(^{\text{tBu}}\text{LMg})_2-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-AdN}_6\text{Ad})^{[116]}$	933 cm <sup>-1</sup>	1173 cm <sup>-1</sup>	1263 cm <sup>-1</sup>
$(^{\text{Me}}\text{LFe})_2-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-AdN}_6\text{Ad})^{[126]}$	933 cm <sup>-1</sup>	1177 cm <sup>-1</sup>	1261 cm <sup>-1</sup>
$(^{\text{tBu}}\text{LFe})_2-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-AdN}_6\text{Ad})^{[126]}$	999 cm <sup>-1</sup>	1215 cm <sup>-1</sup>	1257 cm <sup>-1</sup>
$[(\text{OC}\{\text{tBu}_2\text{Ph}\})_2\text{Fe}]_2-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-AdN}_6\text{Ad})^{[127]}$	1018 cm <sup>-1</sup>	1179 cm <sup>-1</sup>	1271 cm <sup>-1</sup>
$(^{\text{Me}}\text{LZn})-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{ZnMe})$	949 cm <sup>-1</sup>	1200 cm <sup>-1</sup>	1258 cm <sup>-1</sup>
$(^{\text{Me}}\text{LZn})-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{AlMe}_2)$	946 cm <sup>-1</sup>	1197 cm <sup>-1</sup>	1257 cm <sup>-1</sup>
$(^{\text{Me}}\text{LZn})-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{Li})$	973 cm <sup>-1</sup>	1199 cm <sup>-1</sup>	1258 cm <sup>-1</sup>
$(\text{ZnMe})-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{Li})$	981 cm <sup>-1</sup>	1200 cm <sup>-1</sup>	1259 cm <sup>-1</sup>

Wie bereits erwähnt, konnten mittels quantenchemischer Rechnungen keine eindeutigen IR-Banden der Hexazeneinheit bestimmt werden, da diese durch Schwingungen des Liganden überlagert werden. Allerdings zeigen Hexazenkomplexe mit anderen Liganden, wie der Lithiumhexazenkomplex  $(\text{ZnMe})-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{Li})$  und der von *Groysman et al.* synthetisierte Hexazenkomplex  $[(\text{OC}\{\text{tBu}_2\text{Ph}\})_2\text{Fe}]_2-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-AdN}_6\text{Ad})^{[127]}$ , ebenfalls

IR-Banden in diesen Bereichen. Dennoch sind weitere Untersuchungen notwendig, um diese Ergebnisse zu verifizieren.

Die synthetisierten Lithiumhexazene können als Ausgangsverbindung für die Synthese weiterer Metallhexazenkomplexe dienen, die mittels Salzeliminierung zugänglich sein könnten (Schema 55).

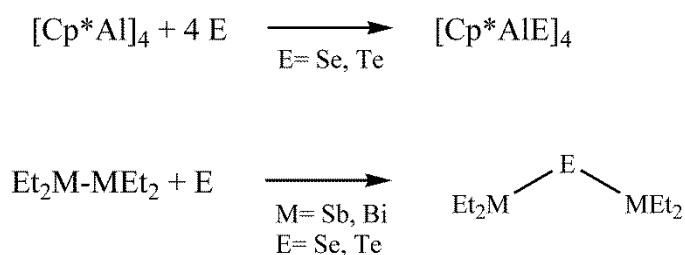


**Schema 55: Chemie der Hexazenkomplexe.**

Dabei sollten die in dieser Arbeit vorgestellten Hexazenkomplexe unter LiCl-Eliminierung dargestellt werden. Der Lithiumhexazenkomplex  $(^{\text{Me}}\text{LZn})-(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{Li})$  wurde mit MesnacnacZnCl umgesetzt und in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des resultierenden Produktes wurde eindeutig **12** identifiziert. Diese Reaktion läuft selektiv ab. Dies beweist eindeutig, dass der Lithiumhexazenkomplex in der vorigen Reaktionen dargestellt werden konnte. Dies sind die einzigen Beispiele für Folgechemie von Hexazenkomplexen, allerdings konnten im Rahmen dieser Dissertation keine Kristallstrukturen von diesen Verbindungen erhalten werden.

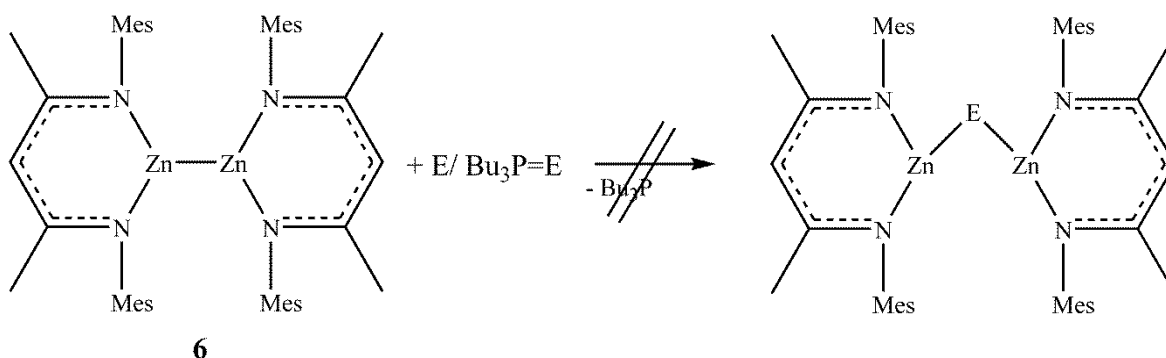
### 3.2.3 Reaktionen mit elementaren Chalkogeniden

Schulz *et al.* konnten zeigen, dass Chalkogenatome in M-M-Bindungen (M= Al, Sb, Bi) niedervalenter Verbindungen der 13. und 15. Gruppe insertieren können (Schema 56).<sup>[130-134]</sup>



**Schema 56: Bekannte Insertionsreaktionen elementarer Chalkogene in Metall-Metall Bindungen niedervalenter Verbindungen.**<sup>[130-134]</sup>

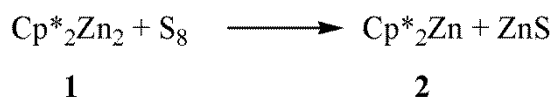
Im Gegensatz dazu schlugen Insertionsreaktionen von Chalkogenatomen in die Zn-Zn-Bindung niedervalenter Zn(I)-Komplexe mit elementaren Chalkogenen E oder Chalkogenphosphoranen  $\text{Bu}_3\text{P}=\text{E}$  (E= Se, Te) fehl (Schema 57).



**Schema 57: Insertionsreaktionen von elementaren Chalkogenen bzw. Chalkogenphosphoranen.**

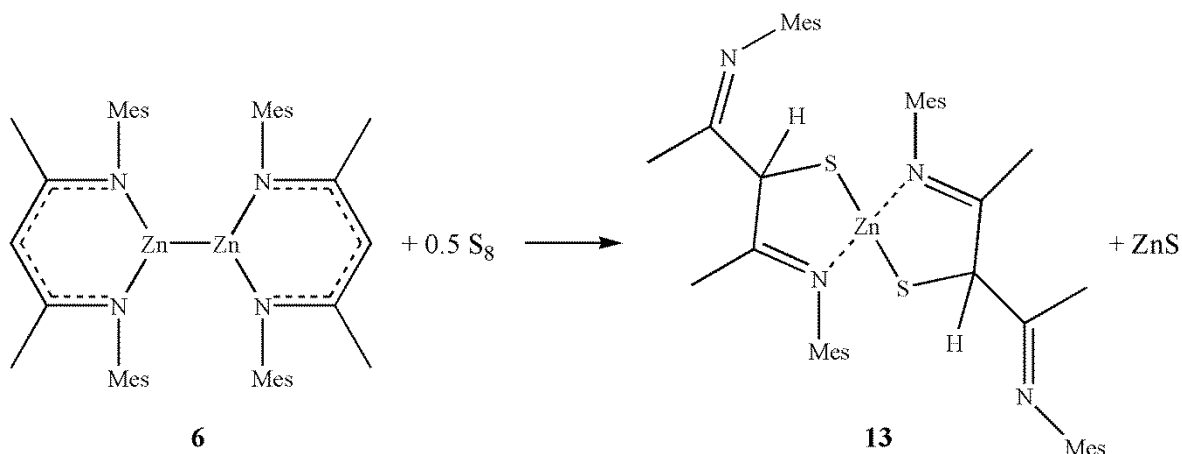
Bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit elementarem Schwefel beobachtete man die Bildung eines orangenen Niederschlags. Nach Trennung des Feststoffs von der Lösung wurde ein NMR-Spektrum des Filtrats gemessen. Es war lediglich ein Signal zu erkennen, das als  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  identifiziert werden konnte.

Der Feststoff war in gängigen deuterierten Lösemitteln unlöslich und wurde mittels EDX eindeutig als ZnS identifiziert.



Die analoge Reaktion von **6** mit elementarem Schwefel führt ebenfalls zur Bildung eines orangenen Niederschlags, der mittels EDX als ZnS identifiziert wurde. Im NMR-Spektrum des Filtrats erkennt man, dass die Signale des Liganden im Vergleich zum Edukt tieffeldverschoben sind und eine andere Aufspaltung aufweisen. Einkristalle wurden aus einer Fluorbenzol-Lösung bei 18 °C erhalten. Die Strukturanalyse zeigte, dass der nachac-Ligand am  $\gamma$ -C-Atom oxidiert wurde (Schema 58).<sup>[135]</sup> Demnach wurden die beiden

sechsgliedrigen Ringe von  $L_2Zn_2$  durch die Oxidation aufgebrochen, so dass das Zinkatom in zwei fünfgliedrige Ringe eingebunden ist.



Schema 58: Reaktion von  $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$  mit elementarem Schwefel.

Die Kristallstruktur von **13** ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

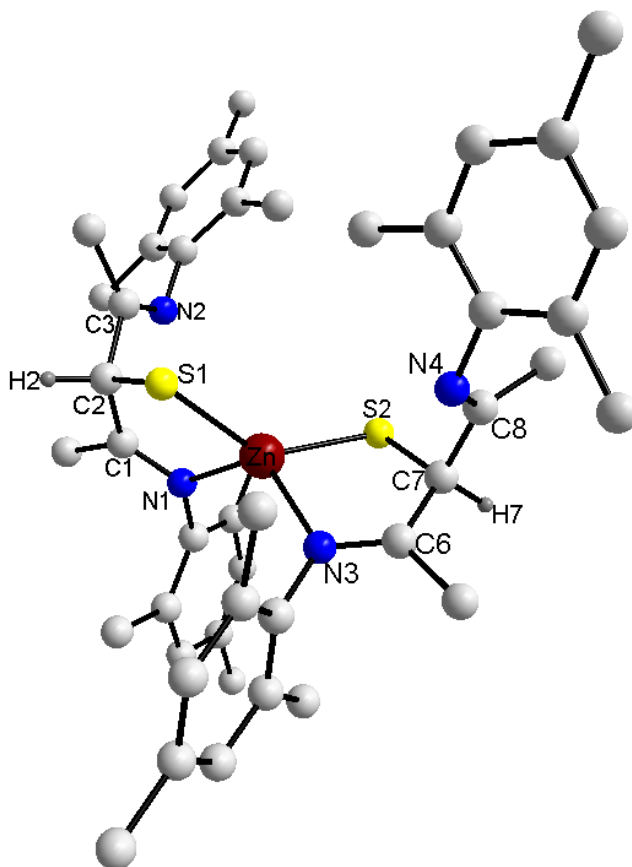


Abbildung 19: Kristallstruktur von **13**.

Verbindung **13** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül und drei Lösemittelmolekülen pro Elementarzelle. In Tabelle 7 sind wichtige Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Tabelle 7: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **13**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Zn-S1	2.273 (7)	N1-C1	1.285 (3)	S1-Zn-S2	137.93 (3)
Zn-S2	2.279 (8)	N3-C6	1.278 (3)	N1-Zn-N3	122.16 (8)
Zn-N1	2.089 (2)	N2-C3	1.268 (3)	S1-Zn-N1	87.61 (6)
Zn-N3	2.104 (2)	N4-C8	1.269 (3)	S2-Zn-N3	87.34 (6)
C7-C8	1.514 (4)	C2-C3	1.528 (3)	S1-Zn-N3	113.41 (6)
C6-C7	1.508 (4)	C1-C2	1.515 (3)	S2-Zn-N1	112.65 (6)

In **13** wird das Zinkatom von zwei Schwefelatomen und von zwei Stickstoffatomen des nacnac-Liganden koordiniert. Die beiden Zn-S-Bindungen sind mit 2.273(7) bzw. 2.279(8) Å etwas kürzer als die Zn-S-Bindung in ZnS<sup>[136]</sup> aber im Bereich bekannter Zn-S-Komplexe.<sup>[137-142]</sup> Die C-N-Bindungslängen C1-N1, C6-N3, C3-N2 und C8-N4 liegen alle im Bereich einer C-N-Doppelbindung. Die negative Ladung ist somit nicht mehr über den ganzen sechsgliedrigen Ring verteilt, wie es in **6** der Fall ist, sondern ist nur noch an den Schwefelatomen lokalisiert. Die Zn-N-Bindungen liegen mit 2.089(2) bzw. 2.104(2) Å im Bereich typischer dativer Zn-N-Bindungen.<sup>[135]</sup>

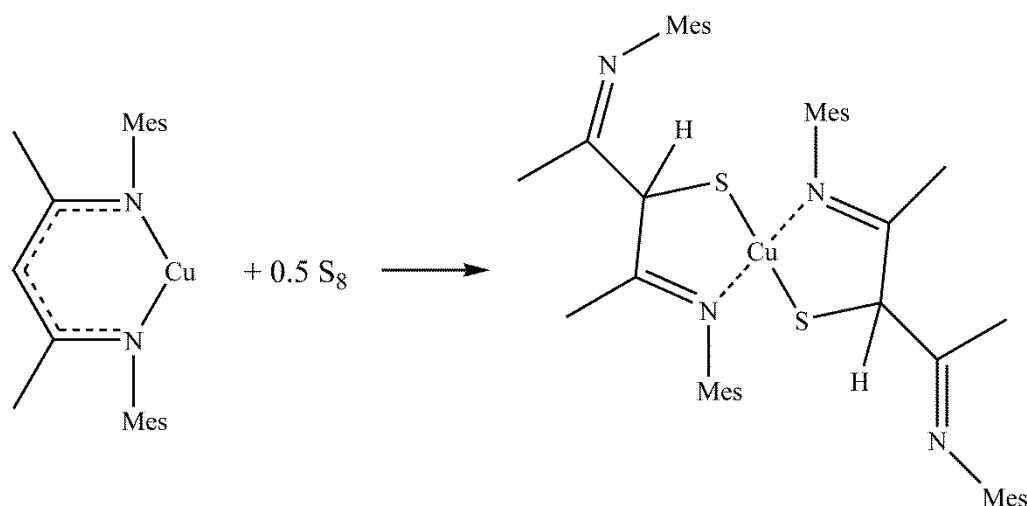
Das Zinkatom ist von zwei Schwefel- und Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel S1-Zn-N1 und S2-Zn-N3 liegen mit 87.61(6)° bzw. 87.34(6)° deutlich unter und die Winkel S1-Zn-S2, N1-Zn-N3, S1-Zn-N3 und S2-Zn-N1 mit 112.65(6)° - 137.93(3)° deutlich über dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°, was auf den hohen sterischen Anspruch der Mesitylreste an den Stickstoffatomen und die hohe Ringspannung im fünfgliedrigen Ring zurückzuführen ist (Abbildung 20).



Abbildung 20: Verzernte und unverzernte tetraedrische Anordnung.

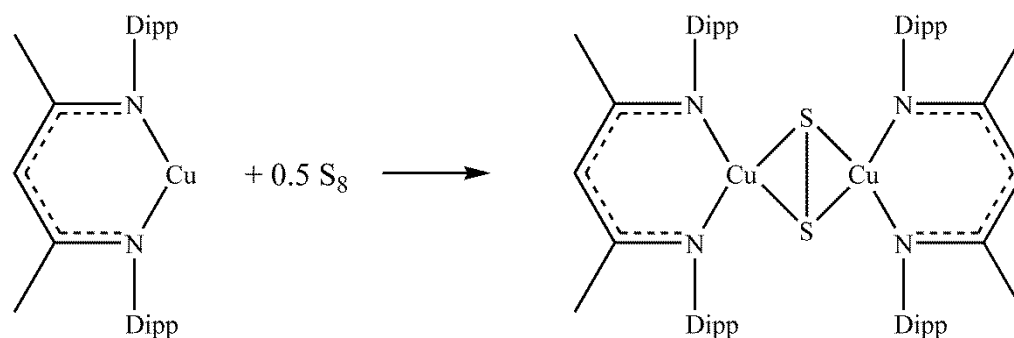
Oxidationsreaktionen am nacnac-Liganden sind schon länger bekannt. Kürzlich berichteten *Jordan et al.*, dass der  $\beta$ -Diketiminatligand von Ethylen oxidiert werden kann.<sup>[143]</sup> Des Weiteren wurde die oxidative Zersetzung des  $\beta$ -Diketiminatoliganden mit elementarem Sauerstoff demonstriert.<sup>[144-147]</sup> Wohingegen *Dyson et al.* demonstrieren konnten, dass  $\beta$ -

Diketiminatliganden mit Ru(II)-Arenkomplexen und Wasserstoff, Ethylen und Acetylen zu  $\beta$ -Diiminliganden umgewandelt werden können.<sup>[148]</sup> *Fulton et al.* berichteten kürzlich, dass  $\beta$ -Diketiminatkomplexe mit Phenylisocyanaten unter Oxidation des  $\gamma$ -C-Atoms reagieren.<sup>[149]</sup> Allerdings ist nur ein anderes Beispiel bekannt, bei dem der *nacnac*-Ligand mit Schwefel oxidiert werden konnte. Dabei wurde der Cu(I)-Komplex  $\{\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]_2\}\text{Cu}$  mit elementarem Schwefel umgesetzt (Schema 59).<sup>[150]</sup>



Schema 59: Oxidation des Backbonekohlenstoffs in Cu(I)-Komplexen.<sup>[150]</sup>

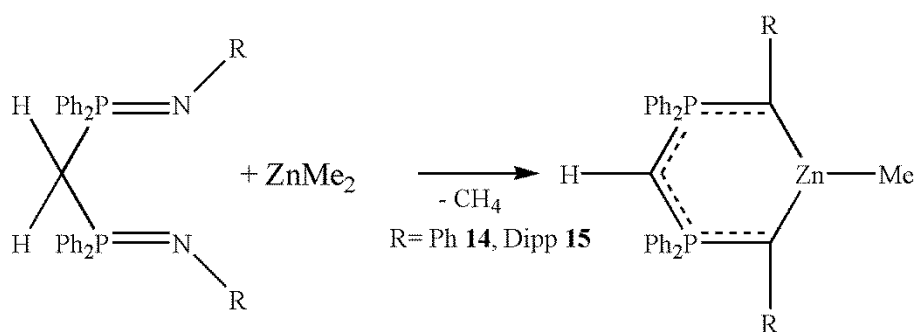
Verwendet man allerdings  $\{\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NDipp}]_2\}\text{Cu}$  als Cu(I)-Spezies, beobachtet man nicht die Oxidation des Backbone-Kohlenstoffatoms sondern die Bildung einer Disulfido-Brücke (Schema 60).<sup>[150]</sup>



Schema 60: Synthese eines Disulfidokomplexes.<sup>[150]</sup>

Um diese Reaktivität auf andere Ligandensysteme anzuwenden, wurden die Bisimido-phosphorankomplexe  $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N}=\text{Ph})_2]\text{ZnMe}$  (**14**) und  $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N}=\text{Dipp})_2]\text{ZnMe}$  (**15**) mit elementarem Schwefel umgesetzt. **14** und **15** wurden durch Reaktion von  $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{N}=\text{R})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **14**,  $\text{Dipp}$  **15**) mit einem Äquivalent  $\text{ZnMe}_2$  synthetisiert (Schema 61).





Schema 61: Synthese von **13** und **14**.

Während der Reaktion wurde eine Gasentwicklung ( $\text{CH}_4$ ) beobachtet. Nach ca. 10 min fielen Kristalle aus, die zur röntgenspektroskopischen Untersuchung geeignet waren. In Abbildung 21 sind die Kristallstrukturen von **14** und **15** dargestellt. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

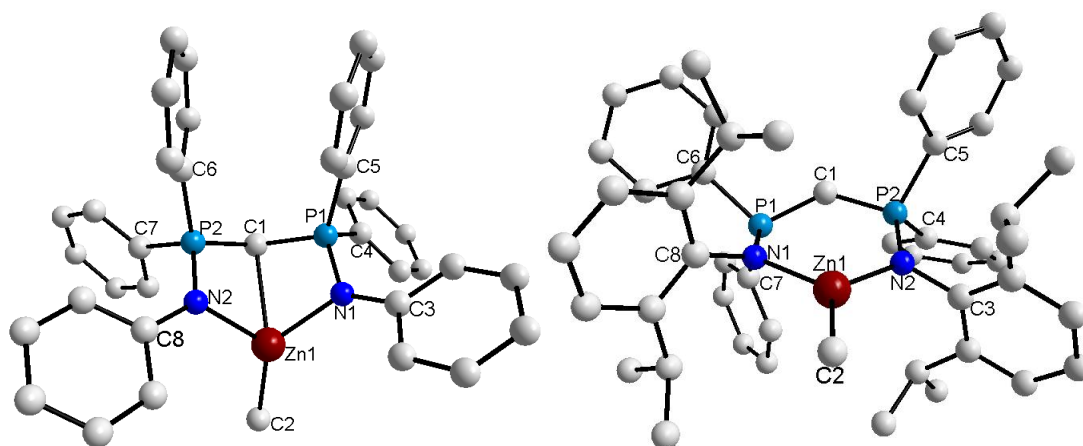


Abbildung 21: Kristallstruktur von **14** (links) und **15** (rechts).

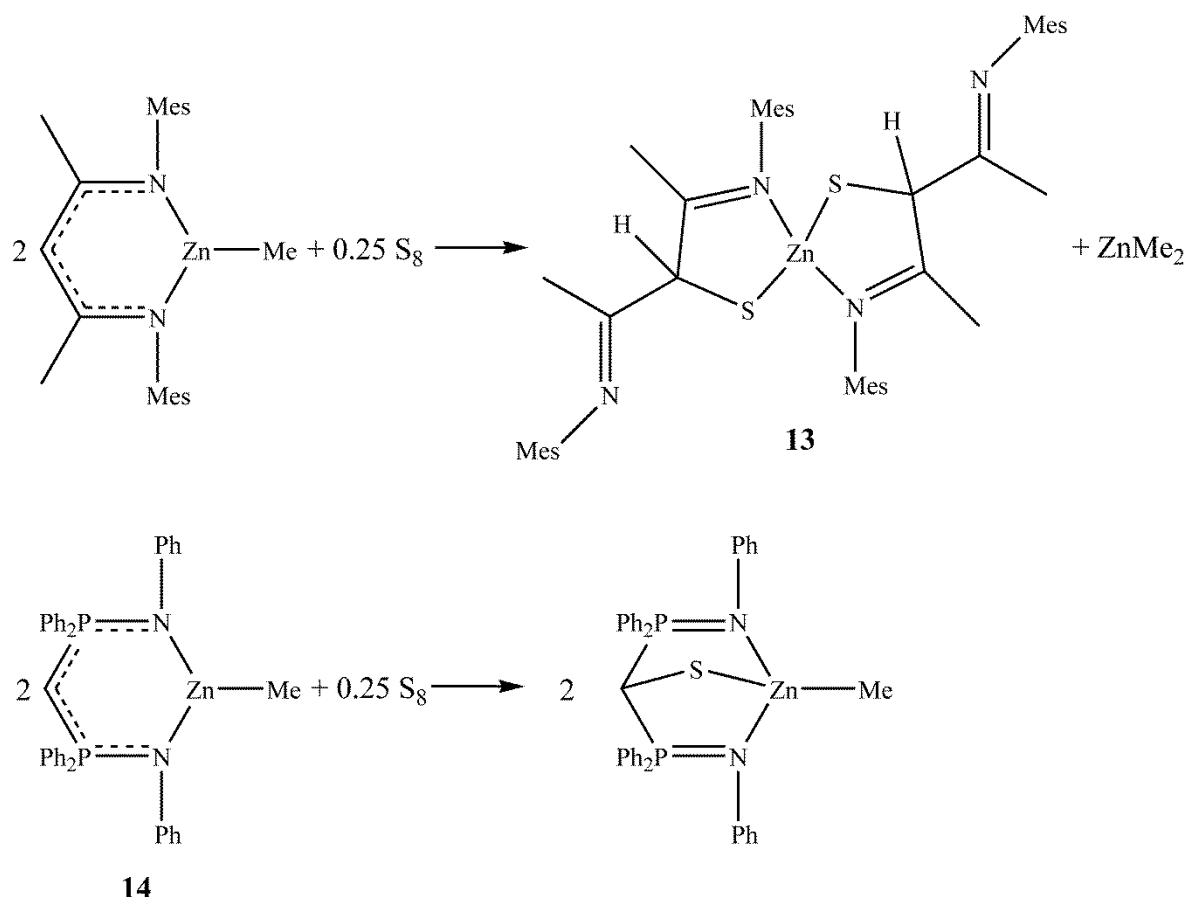
Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/c$  (**14**) und  $P 2_1/n$  (**15**) mit jeweils einem Molekül pro Elementarzelle. Der  $\text{CP}_2\text{N}_2\text{Zn}$ -Ring von **15** ist nahezu planar. Während der  $\text{CP}_2\text{N}_2\text{Zn}$ -Ring von **14** deutliche Abweichungen der Planarität zeigt. Zusätzlich dazu besteht noch ein Kontakt des Zinkatoms mit dem  $\gamma$ -C-Atom, der bei **15** nicht vorhanden ist. Dieser Verbindungstyp ist in der Literatur bekannt, dabei sind lediglich die Reste an den Stickstoffatomen und am Zinkatom unterschiedlich.<sup>[151-153]</sup> Die Bindungslängen und Bindungswinkel von **14** und **15** sowie in der Literatur bekannter Verbindungen der Form  $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{N-R}^1\{\text{R}^2\})_2]\text{ZnR}^3$  sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Bindungslängen und –winkel von **14**, **15** und bekannten Zink-Bisiminophosphorankomplexen.

	<b>14</b>	<b>15</b>	R <sup>1</sup> =Mes R <sup>2</sup> =Mes R <sup>3</sup> =Me <sup>[152]</sup>	R <sup>1</sup> =Mes; R <sup>2</sup> =Ph R <sup>3</sup> =Me <sup>[152]</sup>	R <sup>1</sup> =TMS R <sup>2</sup> =TMS R <sup>3</sup> =Me <sup>[153]</sup>	R <sup>1</sup> =TMS R <sup>2</sup> =TMS R <sup>3</sup> =Ph <sup>[151]</sup>
Bindung	Bindungs- länge [Å]					
Zn1-C2	1.961(16)	1.947(6)	1.956(7)	1.951(4)	1.958(4)	1.965(2)
Zn1-N1	2.041(12)	1.966(5)	2.000(5)	2.011(3)	2.083(2)	2.030(14)
Zn1-N2	2.076(13)	1.966(5)	1.945(4)	2.028(3)	2.042(2)	1.985(13)
Zn1-C1	2.498(14)	-	-	2.780()	2.527(4)	2.923(2)
N1-P1	1.622(12)	1.621(5)	1.630(5)	1.610(3)	1.601(3)	1.605(14)
N2-P2	1.621(12)	1.628(5)	1.627(5)	1.628(3)	1.584(3)	1.614(13)
P1-C1	1.727(14)	1.700(5)	1.707(6)	1.719(4)	1.728(4)	1.716(2)
P2-C1	1.733(14)	1.702(5)	1.699(6)	1.722(4)	1.739(4)	1.728(2)
	Bindungs- winkel [°]					
N1-Zn1-N2	103.34(5)	107.86(19)	108.30(2)	103.94(12)	99.40(1)	104.53(6)
N1-Zn1-C2	133.75(6)	123.3(3)	121.18(3)	123.49(16)	128.89(2)	129.48(8)
N2-Zn1-C2	121.74(6)	128.7(3)	130.19(3)	132.20(16)	129.79(2)	125.97(8)
Zn1-N2-P2	100.67(6)	124.6(3)	113.45(3)	106.61(16)	99.48(2)	105.43(7)
Zn1-N1-P1	100.96(6)	122.0(3)	126.39(3)	107.84(16)	97.83(2)	108.11(7)
N1-P1-C1	104.95(7)	112.1(3)	109.02(3)	106.98(16)	106.83(2)	112.55(7)
N2-P2-C1	104.65(7)	111.9(3)	116.16(3)	107.68(17)	108.89(2)	108.90(8)
P2-C1-P1	124.84(8)	130.9(3)	124.57(4)	129.91(2)	120.16(2)	124.90(9)

Die Zn-N-Bindungslängen und die P-C1-Bindungslängen sind mit sterisch anspruchsvolleren Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> (Dipp, Mes) größer als die Zn-N-Bindungslängen mit kleineren Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> (Ph, TMS). Allerdings ist eine Zn-C1-Bindung nur bei Verbindungen mit kleinen Resten R<sup>1</sup> sowie R<sup>2</sup> vorhanden. Die Zn-C2- Bindungslängen sind in allen Verbindungen sehr ähnlich. Die Werte der Bindungswinkel zeigen keine eindeutige Tendenz.

**14** wurde anschließend mit elementarem Schwefel umgesetzt. Als Vergleichsprobe wurde zusätzlich MesnacnacZnMe mit Schwefel umgesetzt (Schema 62).



Schema 62: Reaktionen von LZn-Me mit elementarem Schwefel.

Die Reaktionen wurden in einem NMR-Röhrchen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> durchgeführt. In dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion mit MesnacnacZnMe konnte bei -0.66 ppm das Signal für ZnMe<sub>2</sub> und zusätzlich die Signale von **13** identifiziert werden.<sup>[135]</sup> In dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion von **14** mit S<sub>8</sub> wurde nur ein Signalsatz des Liganden erkannt. Für die Methylgruppe am Zinkatom konnte ein Signal bei 0.55 ppm identifiziert werden, das tieffeldverschoben im Vergleich zu **14** ist (0.39 ppm). Das Signal der C-H-Gruppe im Backbone ist tieffeldverschoben (4.13 ppm) im Vergleich zu dem Signal in **14** (1.82 ppm). Die entsprechenden Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind ebenfalls tieffeldverschoben (Me-Gruppe 30.5 ppm; C-H 1.7 ppm) im Vergleich zu **14** (Me-Gruppe 1.0 ppm; C-H -13.5 ppm). Zusätzlich wurde ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum aufgenommen, das ein Signal bei 51.1 ppm zeigt. Diese analytischen Daten und die bekannte Reaktivität solcher Verbindungen<sup>[151-153]</sup> lassen den Schluss zu, dass das gewünschte Produkt entstanden ist. Allerdings wurde es im Rahmen dieser Dissertation nicht geschafft das Produkt dieser Reaktion zu kristallisieren.

### 3.2.4 Reaktionen mit Diphenyl-Dichalkogeniden

Da die Reaktionen mit elementaren Chalkogenen E (E= S, Se, Te) nicht zu den gewünschten Produkten führten, wurden die Zn(I)-Verbindungen mit Dichalkogeniden  $E_2R_2$  (E= S, Se, Te) umgesetzt. Dabei sind drei Reaktionswege möglich:

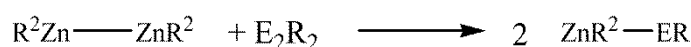
- 1) Ein Chalkogenatom insertiert in die Zn-Zn-Bindung unter Freisetzung von  $ER_2$



- 2) Ein Zinkatom insertiert in die E-E-Bindung und die entsprechende Zn(II)-Spezies wird gebildet

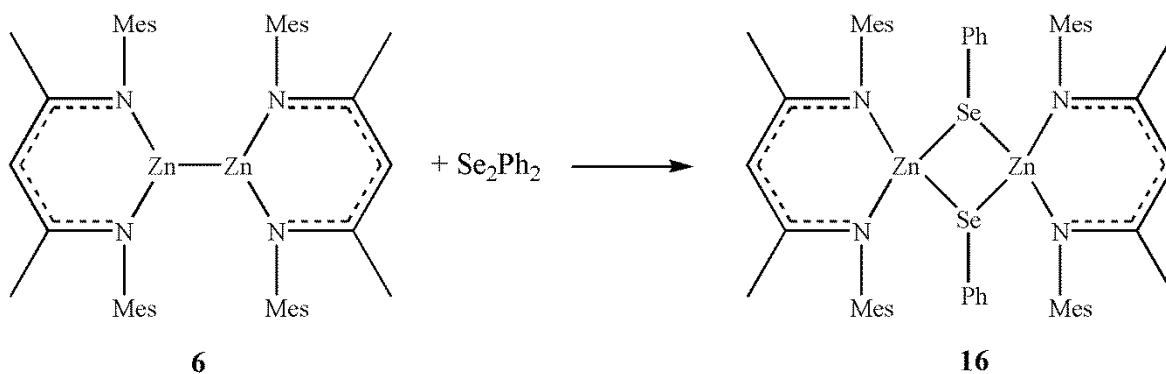


- 3) Es bildet sich eine Zn-E-Bindung und es entstehen zwei Äquivalente eines Zinkchalkogens.



Zunächst wurde  $Cp^*_2Zn_2$  mit  $Se_2Me_2$  umgesetzt. Während der Reaktion fiel ein weißer Feststoff aus, der allerdings in organischen Lösemitteln nicht mehr gelöst werden konnte. Um die Löslichkeit zu erhöhen, sollte **6** als Zn(I)-Spezies mit Diphenyl-Dichalkogeniden  $E_2Ph_2$  (E= S, Se, Te) zur Reaktion gebracht werden.

**6** reagiert mit einem Äquivalent  $Se_2Ph_2$  zu dem dimeren Zinkchalkogenid [MesnacnacZn-SePh]<sub>2</sub> (**16**) (Schema 63).<sup>[154]</sup>



Schema 63: Synthese von **16**.

Einkristalle von **16**, die für eine röntgenspektroskopische Untersuchung geeignet waren, wurden aus einer Fluorbenzol-Lösung bei +4 °C über Nacht erhalten. Die Kristallstruktur

von  $[\text{MesnacnacZn-SePh}]_2$  ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

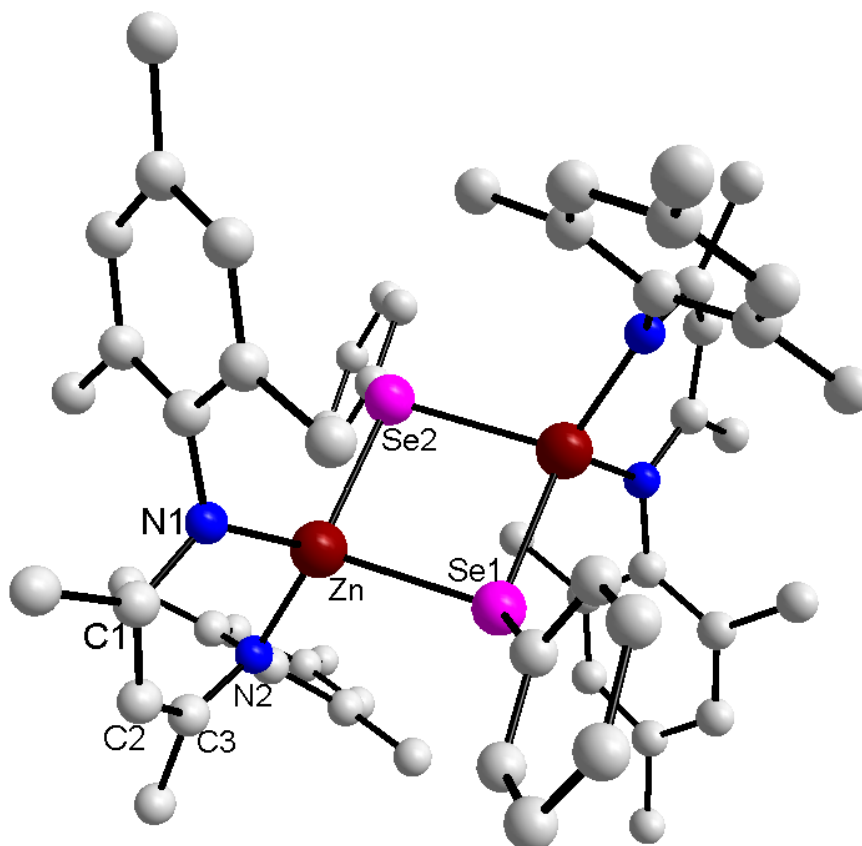


Abbildung 22: Kristallstruktur von  $[\text{MesnacnacZn-SePh}]_2$ .<sup>[154]</sup>

Verbindung **16** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum innerhalb des  $\text{Se}_2\text{Zn}_2$ -Ringes. Die  $\text{C}_3\text{N}_2\text{Zn}$ -Ringe sind beinahe planar (Abweichung von der Ebene  $0.6013 \text{ \AA}$ , die gemittelte Abweichung der Ligandenatome von der Ebene beträgt  $0.0447 \text{ \AA}$ ). Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **16**.

Bindung	Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]	Bindung	Bindungswinkel [ $^\circ$ ]
Zn-Se1	2.595 (6)	N1-Zn-N2	97.66 (6)
Zn-Se2	2.429 (5)	N1-Zn-Se2	110.08 (4)
Zn-N1	1.982 (14)	Se2-Zn-Se1	89.00 (14)
Zn-N2	1.964 (14)	Se1-Zn-N2	134.16 (4)
N2-C3	1.334 (2)	N1-Zn-Se1	117.05 (4)

N1-C1	1.325 (2)	N2-Zn-Se2	110.34 (4)
C1-C2	1.407 (2)	Zn-Se-Zn	90.99 (14)
C2-C3	1.412 (2)		

Die C-C, C-N und Zn-N-Bindungen sind nahezu identisch mit den entsprechenden Bindungen in **6**. Die Zn-Se-Bindungen sind mit 2.429(5) bzw. 2.595(6) Å im typischen Bereich von Zn-Se-Einfachbindungen, der in Verbindungen mit vierfach koordinierten Zinkatomen und dreifach koordinierten Selenatomen beobachtet wurde. Der endocyclische Se-Zn-Se-Bindungswinkel ( $89.00(14)^\circ$ ) ist etwas kleiner als der endocyclische Zn-Se-Zn-Bindungswinkel ( $90.99(14)^\circ$ ).

Das Zinkatom ist von zwei Selen- und Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel N1-Zn-N2 und S2-Zn-Se1 sind mit  $97.66(6)^\circ$  bzw.  $89.00(14)^\circ$  deutlich kleiner und die Winkel Se1-Zn-N2 und N1-Zn-Se1 mit  $134.16(4)^\circ$  bzw.  $117.05(4)^\circ$  deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$ . Durch den hohen sterischen Anspruch der Mesitylreste an den Stickstoffatomen und die Ringspannung in dem zentralen viergliedrigen Ring sind diese Winkel gestaucht bzw. geweitet (Abbildung 23).

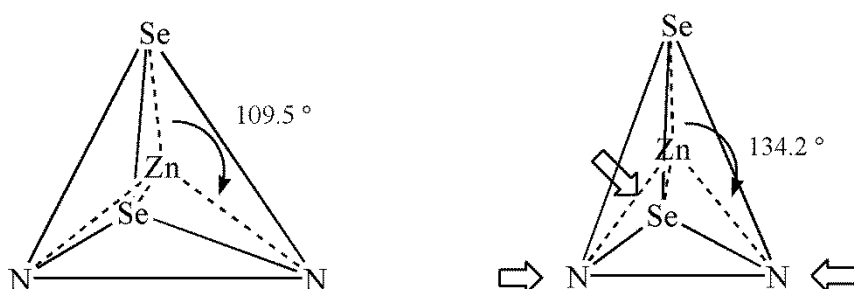
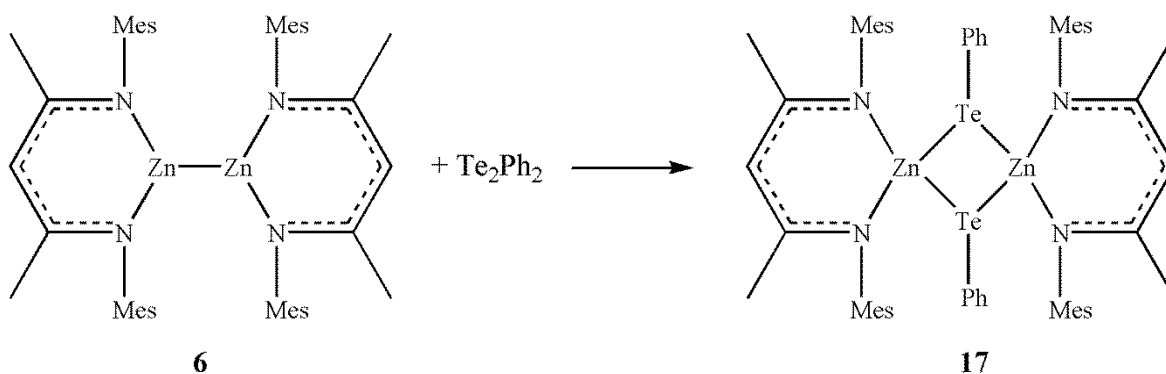


Abbildung 23: Verzernte und unverzernte tetraedrische Anordnung.

Durch Reaktion von **6** mit einem Äquivalent  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  sollte der Zinktellurid-Komplex  $[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$  (**17**) synthetisiert werden (Schema 64).<sup>[154]</sup>



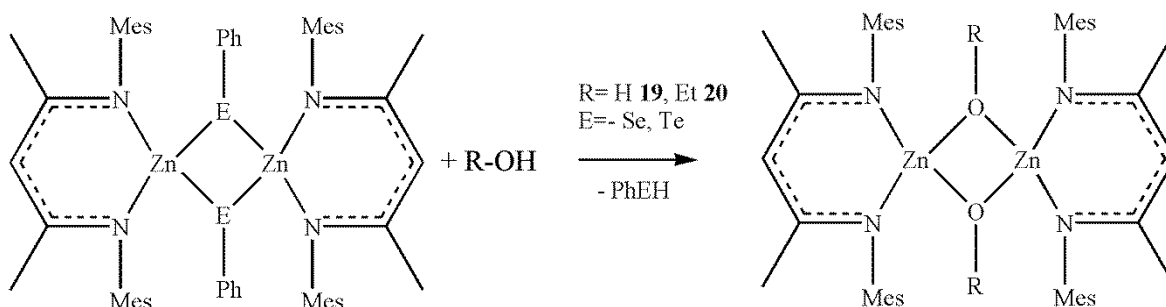
Schema 64: Darstellung von  $[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$ .



### 3.2.5 Folgechemie der Zinkchalkogenide

Die Verbindungen **16** und **17** besitzen als reaktives Zentrum die Zn-E-Bindung (E= Se **16**, Te **17**). Durch H-azide Substanzen sollte das entsprechende Chalkogenol PhTeH/PhSeH abgespalten werden können. Um zu überprüfen, wie reaktiv die Zinkchalkogenide in dieser Hinsicht sind, wurden im Rahmen dieser Dissertation einige Reaktivitätsstudien durchgeführt.

**16** und **17** wurden mit verschiedenen H-aziden Substanzen wie H<sub>2</sub>O oder EtOH zur Reaktion gebracht. Hierbei sollten unter Abspaltung von PhSe-H bzw. PhTe-H Zinkalkoxide LZn-OR erhalten werden (Schema 66).



Schema 66: Reaktionen der Zinkchalkogenide mit EtOH bzw. H<sub>2</sub>O.

Alle Reaktionen wurden als NMR-Versuche in NMR-Röhrchen durchgeführt. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnten eindeutig Signale der bereits bekannten Komplexe [MesnacnacZn-OH]<sub>2</sub><sup>[155]</sup> (**19**) bzw. [MesnacnacZn-OEt]<sub>2</sub><sup>[156]</sup> (**20**) identifiziert werden. Im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum ist ein Signal bei 147 ppm erkennbar, das eindeutig als PhSe-H identifiziert werden konnte.<sup>[157]</sup> PhTe-H konnte im <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum nicht identifiziert werden, da diese Verbindung nach Literaturangaben sehr instabil ist. Allerdings zeigt das Spektrum ein Signal bei -3210 ppm. Dies spricht für die Bildung eines [Te<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Dikations oder eines heterometallischen [Te<sub>n-x</sub>Zn<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>-Dikations,<sup>[158]</sup> das allerdings im Rahmen dieser Dissertation nicht bewiesen werden konnte. Kristalle für die röntgenspektroskopische Untersuchungen konnten aus einer C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung im NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 24).<sup>[154]</sup> Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



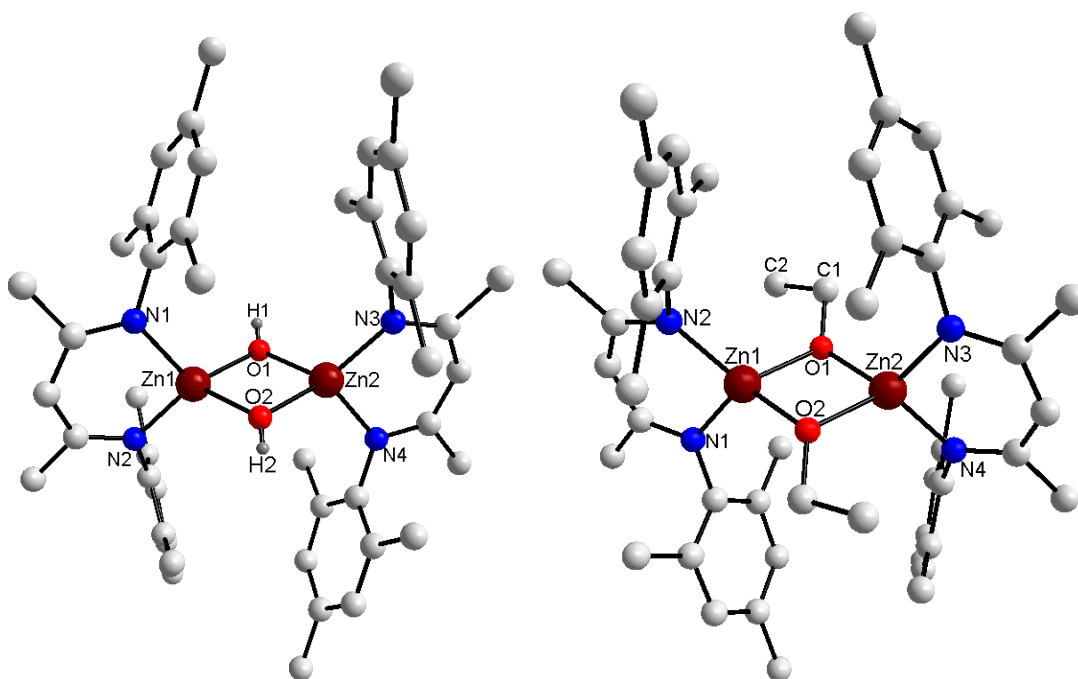


Abbildung 24: Kristallstrukturen von [MesnacnacZn-OH]<sub>2</sub> (links) und [MesnacnacZn-OEt]<sub>2</sub> (rechts).<sup>[154]</sup>

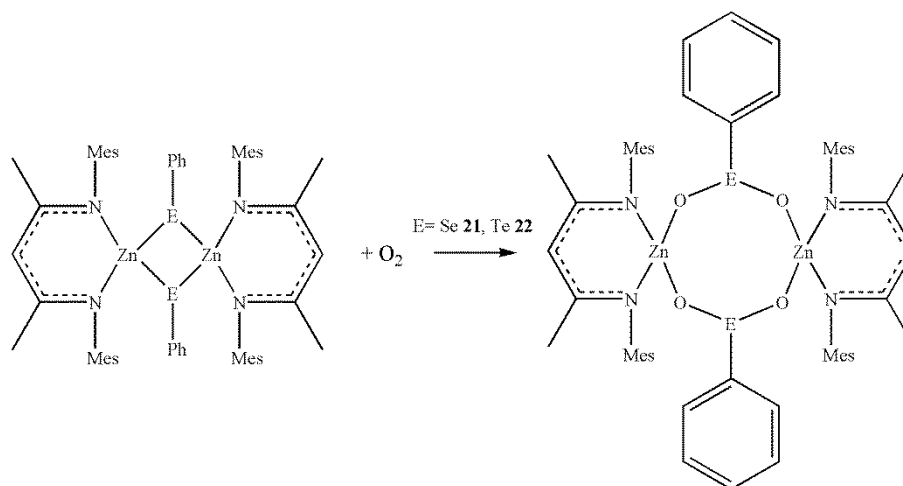
Die Kristalldaten von Verbindung **19** sind identisch mit denen, die schon in der Literatur bekannt sind.<sup>[155]</sup> Die Kristallstruktur von **20** ist in der Literatur ebenfalls schon bekannt.<sup>[156]</sup> Allerdings besitzt **20** eine andere Elementarzelle. **20** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum innerhalb des O<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>-Ringes. Die C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Zn-Ringe sind beinahe planar (Abweichung von der Ebene 0.1919 Å, die gemittelte Abweichung der Ligandenatome von der Ebene beträgt 0.0948 Å). Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **20**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Zn1-O1	1.993 (12)	N1-Zn1-N2	98.32 (6)
Zn1-O2	1.960 (12)	N2-Zn1-O1	118.49 (5)
Zn1-N1	1.977 (13)	N1-Zn1-O2	115.62 (5)
Zn-N2	1.983 (13)	N2-Zn1-O2	126.16 (6)
O-C	1.420 (2)	N1-Zn1-O1	116.64 (5)

Die C-C, C-N und Zn-N-Bindungslängen sind beinahe identisch mit den entsprechenden Bindungen in **6**. Die Zn-O-Bindungslängen sind mit denen von **20** vergleichbar und liegen im Bereich von bekannten Zn-O-Bindungen.<sup>[159-164]</sup>

Des Weiteren wurde  $[\text{MesnacnacZn-EPh}]_2$  (E= Se **16**, Te **17**) mit elementarem Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) umgesetzt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde das Zinkchalkogenid in Fluorbenzol gelöst und anschließend eine Sauerstoffatmosphäre im Kolben eingestellt. Der Sauerstoff insertiert in die Zn-E-Bindungen von **16** und **17** unter Bildung der metallierten chalkogenigen Säuren  $[\text{MesnacnacZn-SePh}(\text{O})_2]_2$  (E= Se **21**, Te **22**) (Schema 67).



Schema 67: Darstellung der Oxochalkogenide.

Es wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von beiden Reaktionsprodukten aufgenommen. Das C-H-Signal ist mit 4.71 (**21**) bzw. 4.72 ppm (**22**) im Vergleich zum entsprechenden Signal des Edukts (4.91 ppm für **16**, 4.94 ppm für **17**) hochfeldverschoben. Die Signale der Mesitylgruppen weisen in beiden Spektren eine andere Aufspaltung auf. Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Signal ist mit 1681 ppm im Vergleich zum Edukt (416 ppm für **17**) tieffeldverschoben. Ein  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum brachte kein deutliches Ergebnis, da die Signale eine sehr geringe Intensität aufwiesen und sehr breit waren. In beiden Fällen wurden Einkristalle zur röntgenspektroskopischen Untersuchung aus einer Fluorbenzol-Lösung bei +18 °C über Nacht erhalten. Die Kristallstrukturen von **21** bzw. **22**<sup>[154]</sup> sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

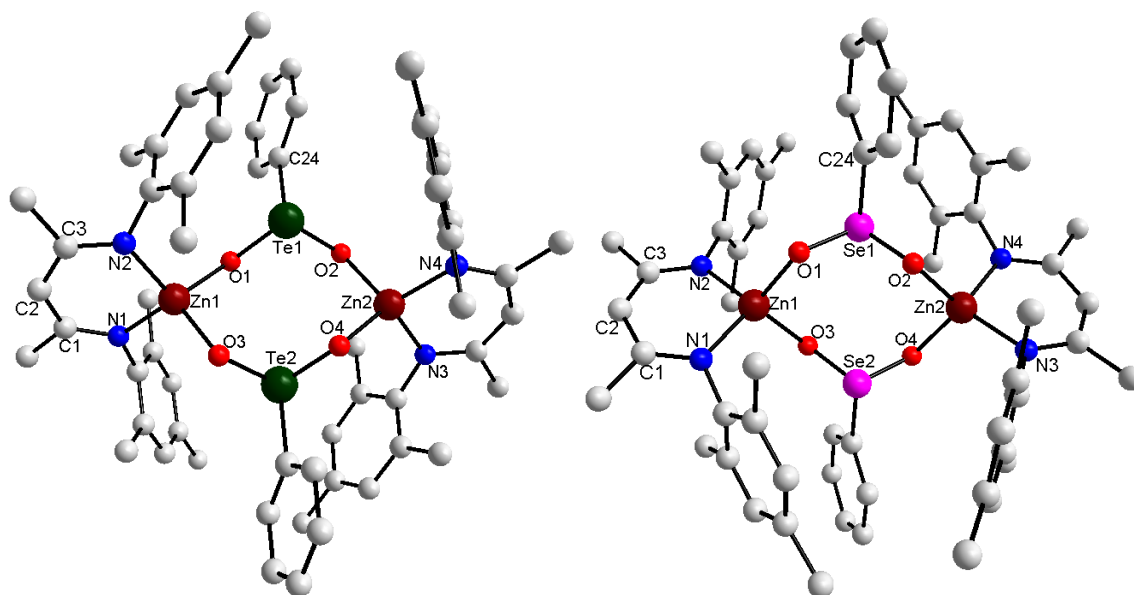


Abbildung 25: Kristallstrukturen von [MesnacnacZnTePh(O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (links)<sup>[154]</sup> und [MesnacnacZnSePh(O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (rechts).

Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit einem Molekül und jeweils vier Lösemittelmolekülen pro Elementarzelle. **21** und **22** sind Dimere und besitzen jeweils ein Inversionszentrum, das die Verbindung in zwei Hälften teilt. Die zentrale Einheit von **21** und **22** ist ein achtgliedriger Zn<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- bzw. Zn<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ring. In Tabelle 11 sind wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **22** zusammengefasst.

Tabelle 11: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **22**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Zn1-O1	1.968 (13)	N1-Zn1-N2	98.58 (6)
Zn1-N1	1.962 (14)	O1-Zn1-O3	102.67 (6)
C1-N1	1.322 (2)	N2-Zn1-O1	109.80 (6)
C3-N2	1.330 (2)	Zn1-N1-C1	121.27 (11)
C2-C3	1.404 (2)	C1-C2-C3	129.70 (15)
Te1-O1	1.852 (13)	O1-Te1-O2	98.79 (6)

Die Zinkatome in **22** sind etwas außerhalb der Ebene des sechsgliedrigen C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Zn-Rings (Abweichung von der Ebene 0.213 Å, die gemittelte Abweichung der Ligandenatome von der Ebene beträgt 0.0248 Å). Die Zinkatome sind tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen koordiniert. Die Bindungswinkel N2-Zn1-O1 und N1-Zn1-O3 sind mit einem Durchschnittswert von 109.77° im Bereich des idealen Tetraederwinkels von 109.5°. Die Bindungswinkel N1-Zn1-O1 und N2-Zn1-O3 sind stark gestaucht und die Winkel N1-Zn1-N2 und O1-Zn1-O2 etwas spitzer als der ideale Tetraederwinkel.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel innerhalb des Liganden sind mit denen von **6** vergleichbar. Die Zn-O-Bindungslängen liegen ebenfalls innerhalb des Bereichs von bekannten Zn(II)-Alkoxidkomplexen.<sup>[165]</sup> Die Bindungswinkel und Bindungslängen am Zinkatom sind in Tabelle 12 dargestellt.

**Tabelle 12: Bindungslängen und Bindungswinkel am Zinkatom von 22.**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Zn1-O1	1.968 (13)	N1-Zn1-N2	98.58 (6)
Zn1-O3	1.955 (13)	N1-Zn1-O1	117.78 (6)
Zn1-N1	1.962 (14)	N1-Zn1-O3	109.75 (6)
Zn1-N2	1.952 (14)	N2-Zn1-O3	119.14 (6)
		N2-Zn1-O1	109.80 (6)
		O1-Zn1-O3	102.67 (6)

Die Telluratome sind trigonal von zwei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom koordiniert. Die Winkelsumme von ca. 292° am Telluratom weist darauf hin, dass die Atome nicht in einer Ebene liegen können. Die beiden Te-O-Bindungslängen sind etwas kürzer als der Durchschnittswert (1.913 Å) dieses Strukturfragments der CSD-Datenbank,<sup>[166]</sup> allerdings liegen die beiden Te-O-Bindungslängen in **22** nach neuen Berechnungen von Pyykkö *et al.* im Bereich der theoretischen Bindungslänge einer Te-O-Doppelbindung (1.85 Å).<sup>[55,167]</sup> Die Bindungsordnung innerhalb von Tellurinen kann mit 1.5 beschrieben werden, demzufolge sind die Te-O-Bindungenlängen kürzer als Te-O-Einfachbindungen, die ungefähr bei 2 Å liegen.<sup>[136]</sup> Die Bindungswinkel und Bindungslängen am Telluratom sind in Tabelle 13 dargestellt.

**Tabelle 13: Bindungslängen und Bindungswinkel am Telluratom von 22.**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Te1-O1	1.852 (13)	O1-Te1-C24	97.71 (7)
Te1-O2	1.853 (12)	O2-Te1-C24	95.70 (6)
Te1-C24	2.112 (17)	O1-Te1-O2	98.79 (6)

Der endocyclische Bindungswinkel O1-Te1-O2 ist mit 98.79(6)° etwas spitzer als der endocyclische Bindungswinkel O1-Zn1-O3 (102.67(6)°). Die Werte der C-Te-O-Bindungswinkel weisen auf einen hohen p-Charakter der Bindungselektronen hin, der typisch für schwere Hauptgruppenelemente ist (Abbildung 26).

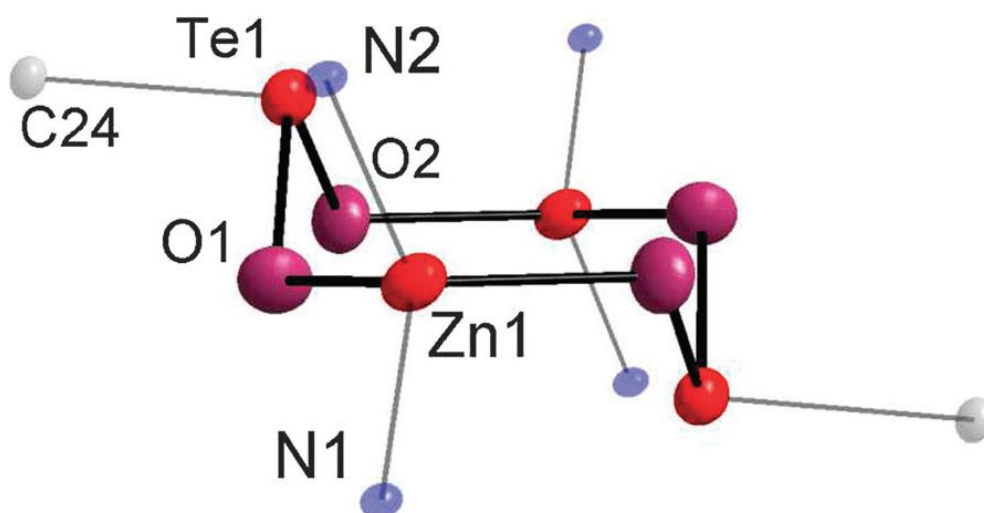


Abbildung 26: Darstellung der Bindungswinkel am Telluratom in **22**.<sup>[154]</sup>

Betrachtet man die Struktur von **21**, ist die Verbindung **22** sehr ähnlich. In Tabelle 14 sind wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **21** zusammengefasst.

Tabelle 14: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **21**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Zn1-O1	1.968 (10)	N1-Zn1-N2	99.04 (5)
Zn1-N1	1.959 (11)	O1-Zn1-O3	104.81 (4)
C1-N1	1.331 (17)	N2-Zn1-O1	110.61 (4)
C3-N2	1.324 (17)	Zn1-N1-C1	120.74 (9)
C2-C3	1.415 (18)	C1-C2-C3	129.39 (12)
Se1-O1	1.693 (10)	O1-Se1-O2	102.92 (5)

Die Bindungswinkel und Bindungslängen des nacnac-Liganden sind mit denen von **22** und **6** vergleichbar. Die Zinkatome in **21** sind etwas außerhalb der Ebene des sechsgliedrigen  $C_3N_2Zn$ -Rings (Abweichung von der Ebene 0.102 Å, die gemittelte Abweichung der Ligandenatome von der Ebene beträgt 0.0489 Å). Die Zinkatome sind ebenfalls tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen koordiniert. Die Winkel N2-Zn1-O1 und N1-Zn1-O3 sind mit einem Durchschnittswert von 107.71° im Bereich des idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Die Bindungswinkel N1-Zn1-O1 und N2-Zn1-O3 sind stark gestaucht und die Winkel N1-Zn1-N2 und O1-Zn1-O2 etwas spitzer als der ideale Tetraederwinkel. Die Bindungswinkel und Bindungslängen am Zinkatom sind in Tabelle 15 dargestellt.

**Tabelle 15: Bindungslängen und Bindungswinkel am Zinkatom von 21.**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Zn1-O1	1.968 (10)	N1-Zn1-N2	99.04 (5)
Zn1-O3	1.975 (10)	N1-Zn1-O1	117.01 (5)
Zn1-N1	1.959 (11)	N1-Zn1-O3	109.54 (5)
Zn1-N2	1.958 (11)	N2-Zn1-O3	116.34 (4)
		N2-Zn1-O1	110.61 (4)
		O1-Zn1-O3	104.81 (4)

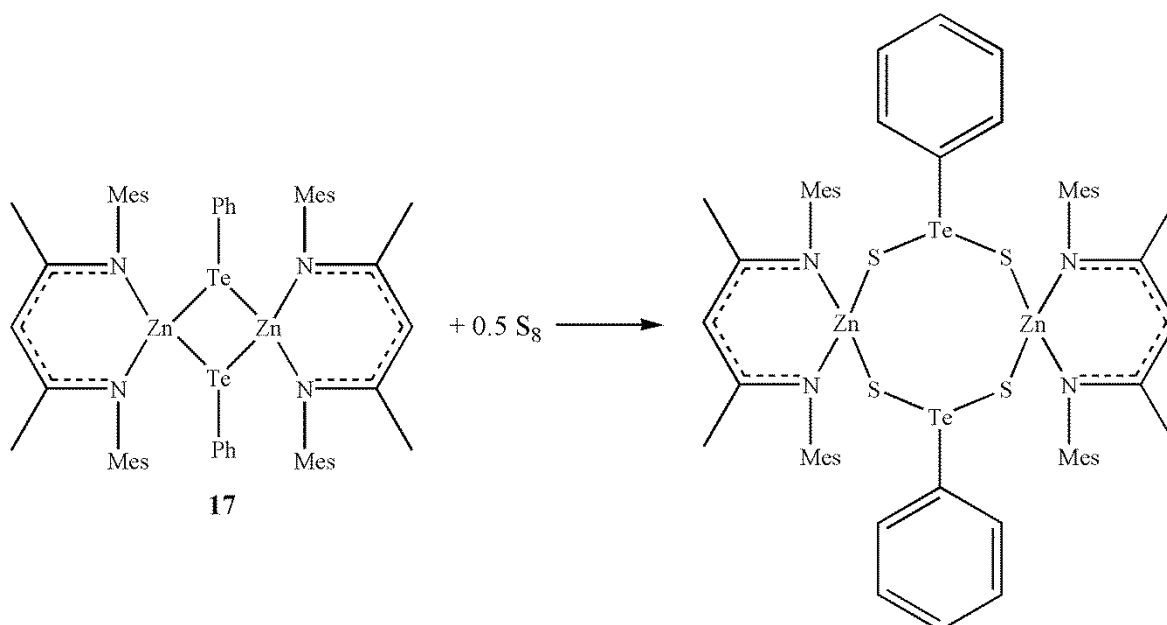
Die Selenatome sind trigonal von zwei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom koordiniert. Die Winkelsumme von ca. 300° am Selenatom weist darauf hin, dass die Atome nicht in einer Ebene liegen können. Die beiden Se-O-Bindungslängen sind etwas kürzer als der Durchschnittswert (1.706 Å) dieses Strukturfragments der CSD-Datenbank.<sup>[168]</sup> Nach neuen Berechnungen von Pyykkö *et al.* liegen die Bindungslängen der beiden Se-O-Bindungen zwischen einer Se-O-Einfachbindung (1.79 Å)<sup>[55]</sup> und einer Se-O-Doppelbindung (1.64 Å).<sup>[167]</sup> Daher kann die Bindungsordnung innerhalb von Selenaten mit 1.5 beschrieben werden. Die Bindungswinkel und Bindungslängen am Selenatom sind in Tabelle 16 dargestellt.

**Tabelle 16: Bindungslängen und Bindungswinkel am Selenatom von 21.**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Se1-O1	1.693 (10)	O1-Se1-C24	98.23 (5)
Se1-O2	1.692 (10)	O2-Se1-C24	99.70 (5)
Se1-C24	1.931 (13)	O1-Se1-O2	102.92 (5)

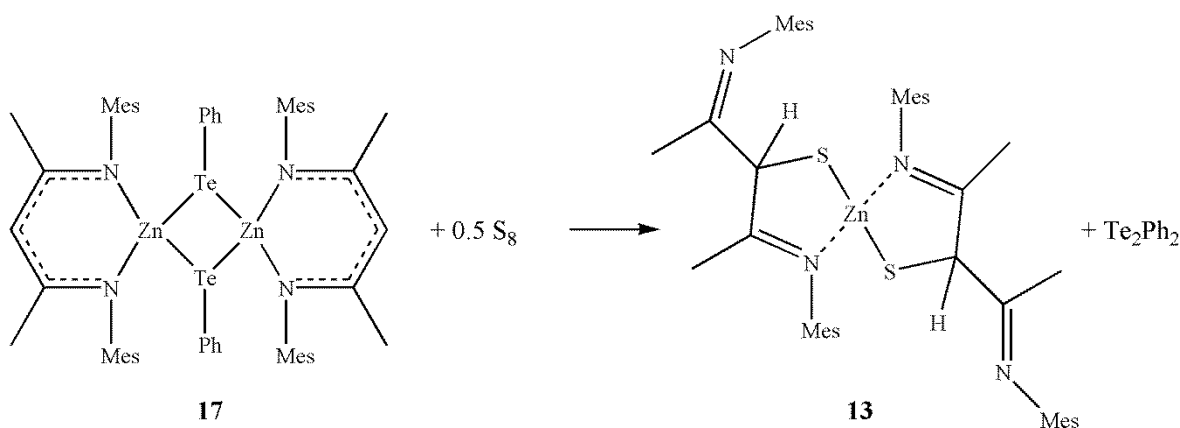
Die Werte der C-Se-O-Bindungswinkel weisen, ebenfalls wie in **22**, auf einen hohen p-Charakter der Bindungselektronen hin. Allerdings sind die Werte der Winkel in **21** ein wenig größer als die in **22**. Das lässt darauf schließen, dass die Bindungselektronen in **22** einen höheren p-Anteil haben als in **21**.

Nach der erfolgreichen Insertion der Sauerstoffatome in die Zn-E-Bindung (E= Se, Te) der Zinkchalkogenidkomplexe wurde **17** mit elementarem Schwefel umgesetzt, um die metallierte tellurige Thiosäure darzustellen (Schema 68).



**Schema 68:** Darstellung der metallierten tellurigen Thiosäure.

Nach Entfernen des Lösemittels wurde ein NMR-Spektrum des resultierenden Feststoffs aufgenommen. Es wurden die Signale von  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  und **13** eindeutig in dem Spektrum identifiziert.<sup>[135]</sup> Zusätzlich dazu konnten die Kristallstrukturen von  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  und **13** mittels Einkristallstrukturanalyse gelöst werden, so dass folgendes Reaktionsschema angenommen werden kann:

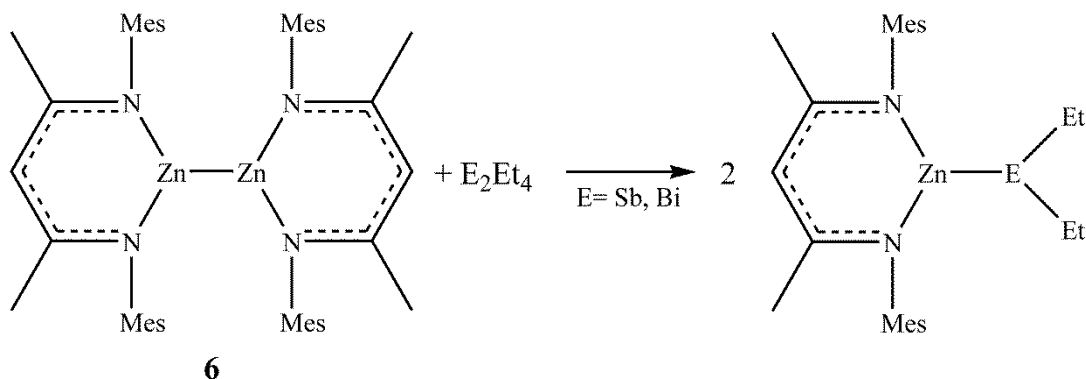


**Schema 69:** Darstellung von **13** aus **17** und elementarem Schwefel.

Zusätzlich zu dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde noch ein  $^{125}\text{Te}$ -Spektrum aufgenommen. In diesem sind zwei Signale erkennbar, ein Signal bei 418 ppm, das  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  zugeordnet wird und ein Signal bei -1915 ppm, das nicht zuzuordnen war. Das Signal bei -1915 ppm spricht für die Bildung eines  $[\text{Te}_4]^{2+}$ -Dikations oder eines heterometallischen  $[\text{Te}_{n-x}\text{Zn}_x]^{2+}$ -Dikations,<sup>[158]</sup> was allerdings im Rahmen dieser Dissertation nicht bewiesen werden konnte.

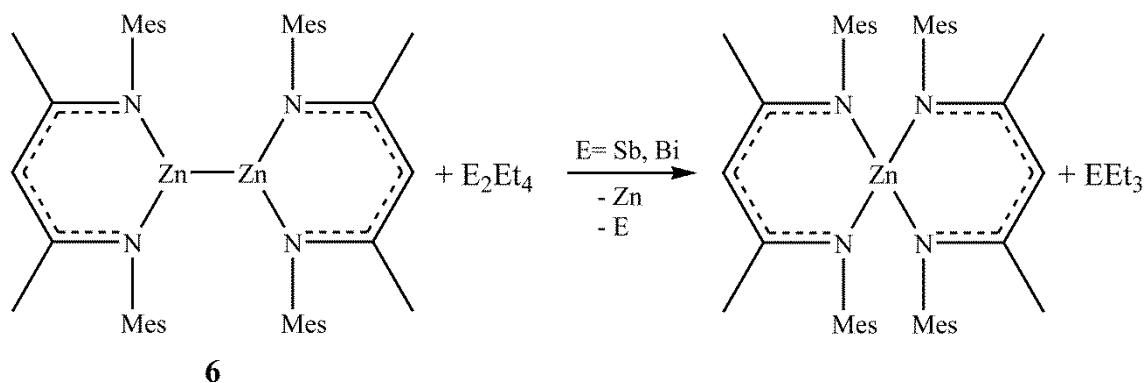
### 3.2.6 Reaktionen mit $E_2Et_4$ ( $E = Sb, Bi$ )

Die Reaktionen und die daraus folgende Reaktivität von Zn(I)-Verbindungen mit Dichalkogeniden sollte nun auf die Verbindungen  $E_2Et_4$  ( $E = Sb, Bi$ ) der fünften Hauptgruppe ausgeweitet werden (Schema 70).



Schema 70: Darstellung eines Komplexes mit einer Zn-E-Bindung.

Zu Beginn wurden die Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt. Allerdings wurden in den NMR-Spektren nur die Signale der Edukte identifiziert. Daraufhin wurden die Reaktionstemperaturen auf 50 °C bzw. 80 °C erhöht. Nach einiger Zeit fiel ein grauer Feststoff aus und man erhielt einen silbernen Metallspiegel am Kolbenboden. Diese Beobachtungen weisen auf eine Disproportionierung der  $E_2Et_4$  und der Zn(I)-Verbindung hin. In den NMR-Spektren konnten Signale von  $SbEt_3$  bzw.  $BiEt_3$  und  $Mesnacnac_2Zn$  identifiziert werden (Schema 71).

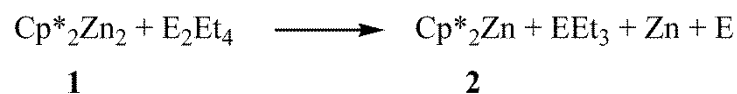


Schema 71: Disproportionierungsreaktionen der niedervalenten Metallspezies.

Um eventuelle sterische Hemmungen der vorigen Reaktionen zu umgehen, wurde als Zn(I)-Spezies  $Cp^*_2Zn_2$  eingesetzt. Die Reaktionen wurden bei 0 °C durchgeführt. Erhöht man die Temperatur langsam auf 60-70 °C, bildet sich langsam ein orangener Feststoff und nach einiger Zeit auch ein silberner Metallspiegel. Dieser Feststoff wurde mittels Filtration isoliert. Der Feststoff ist in organischen Lösemitteln nicht löslich, so dass er nicht mittels



NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Filtrats konnten Signale von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  und  $\text{EEt}_3$  ( $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) identifiziert werden (Schema 72).



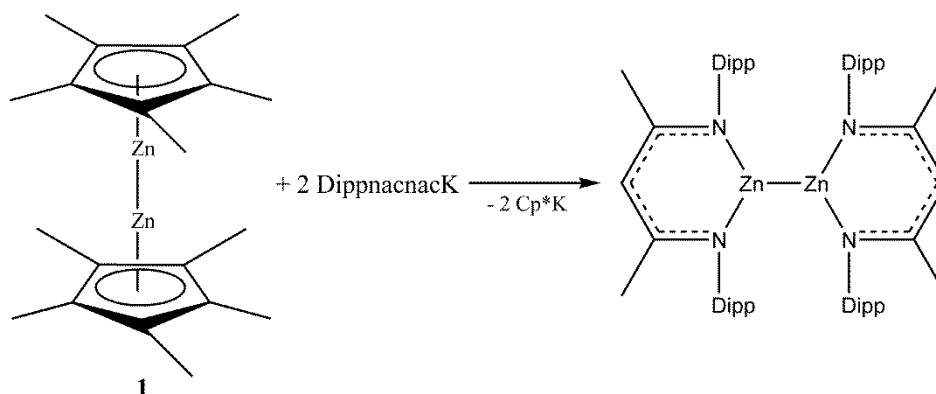
**Schema 72: Disproportionierungsreaktionen der niedervalenten Metallspezies.**

Da bei diesen Versuchen auch elementares Zink entsteht, wurde  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  als Zinkquelle eingesetzt, um zu überprüfen ob  $\text{E}_2\text{Et}_4$  bei den vorigen Reaktionen mit der disproportionierten Spezies  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  oder mit  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  reagiert. Die Reaktionslösung wurde wieder langsam auf 60-70 °C erhitzt. Es fiel ein orangener Feststoff aus und es entstand mit der Zeit ein silberner Metallspiegel, bei dem es sich um elementares E handeln muss. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Filtrats konnte wieder  $\text{EEt}_3$  identifiziert werden. Um was für eine Verbindung es sich bei dem orangenen Feststoff handelt, der bei allen Reaktionen von  $\text{Zn(I)}$ -Verbindungen mit  $\text{E}_2\text{Et}_4$  entstanden ist, konnte im Rahmen dieser Dissertation nicht aufgeklärt werden.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

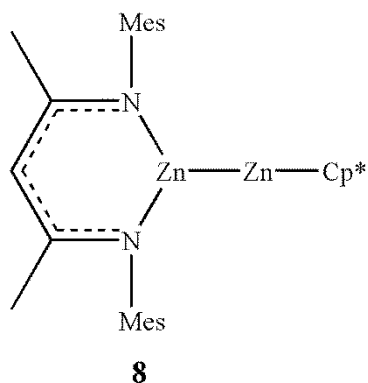
In der vorliegenden Dissertation konnte gezeigt werden, dass niedervalente Zinkverbindungen zur Durchführung von Redoxreaktionen fähig sind und den Vorteil besitzen, dass die Reaktionen bereits bei sehr milden Bedingungen durchgeführt werden können und die Zn(I)-Verbindungen sehr selektiv gegenüber organischen Gruppen sind. Des Weiteren wurden Syntheserouten für bereits bekannte Verbindungen optimiert bzw. durch neue Synthesewege ersetzt.

Die bereits bekannte Verbindung  $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$  konnte nicht über  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung synthetisiert werden, da die Azidität des Liganden  $\text{DippnacnacH}$  nicht hoch genug war, um den  $\text{Cp}^*$ -Rest zu protonieren. Allerdings konnte dieses Problem durch Salzeliminierung von  $\text{Cp}^*\text{K}$  umgangen werden und  $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$  wurde mit höheren Ausbeuten dargestellt (Schema 73). Offenkundig ist die Eliminierung von  $\text{Cp}^*\text{K}$  energetisch bevorzugt, so dass dieser Reaktionsweg bei der Synthese bislang unbekannter Zn(I)-Verbindungen besonders geeignet erscheint.

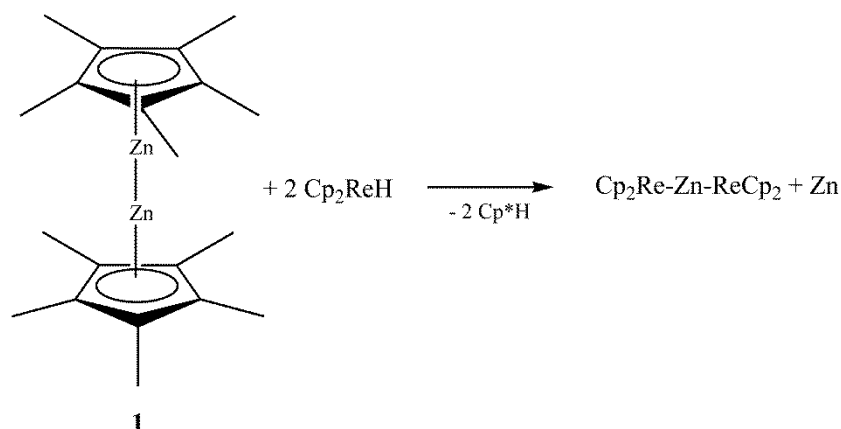


Schema 73: Neue Syntheseroute von  $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$ .

Mittels  $\text{Cp}^*\text{H}$ - bzw.  $\text{Cp}^*\text{K}$ -Eliminierung konnten die neuen heteroleptischen niedervalenten Zinkverbindungen **8** und **9** synthetisiert werden.

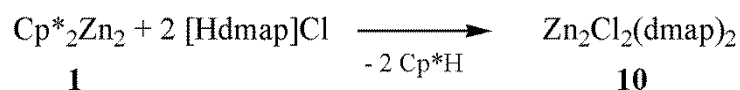


Bei Reaktionen von Decamethyldizinkocen mit sauren Metallhydriden ( $\text{Cp}_2\text{ReH}$ ,  $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}$ ,  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ ) wurde stets eine Disproportionierung beobachtet, die auf die Bildung eines instabilen Zwischenproduktes hinweist (Schema 74).



Schema 74: Disproportionierungsreaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  mit  $\text{Cp}_2\text{ReH}$ .

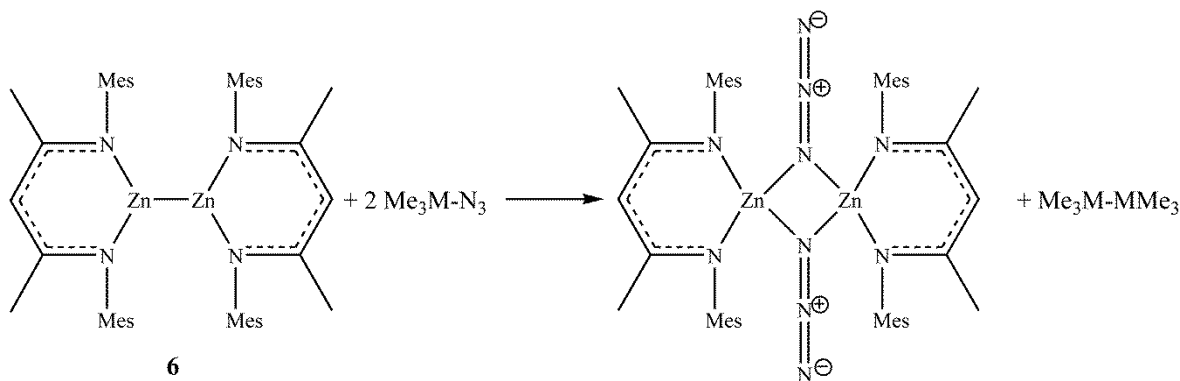
Durch die Reaktion von Decamethyldizinkocen mit etherischer  $\text{HCl}$  bzw. mit dem  $\text{dmap}$ -Hydrochlorid wurde möglicherweise  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  bzw. das basenstabilisierte Addukt **10** synthetisiert (Schema 75).



Schema 75: Synthese von **10**.

Es wurden verschiedene Analysemethoden angewandt, um **10** eindeutig nachzuweisen, was allerdings nicht gelungen ist. Die Synthese von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  würde die Chemie der niedervalenten Zinkverbindungen enorm weiter bringen, da dadurch weitere vielversprechende Reaktionsmöglichkeiten zustande kommen könnten.

Cyclovoltametriemessungen von  $\text{Zn}(\text{I})$ -Verbindungen haben gezeigt, dass Redoxreaktionen mit niedervalenten Zinkverbindungen prinzipiell möglich sind. Daraufhin wurden Reaktionen von  $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$  mit unterschiedlichen organischen Molekülen durchgeführt. Bei Reaktionen mit Gruppe-14-Aziden wurden zwei Reaktionsprodukte beobachtet. Mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SnN}_3$  erhielt man unter M-M-Kopplung das bereits bekannte dimere Zinkazid  $[\text{MesnacnacZn-N}_3]_2$  (Schema 76).



Schema 76: Synthese von  $[\text{MesnacnacZn-N}_3]_2$ .

Im Gegensatz dazu wurde mit  $\text{Ph-N}_3$  erstmals der Zink-Hexazenkomplex **12** synthetisiert. Von dieser Verbindung konnten Kristalle erhalten werden, mit denen die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte (Abbildung 27).

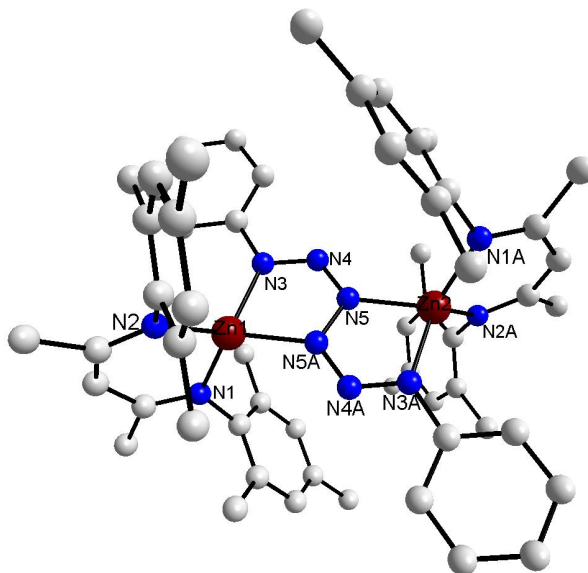
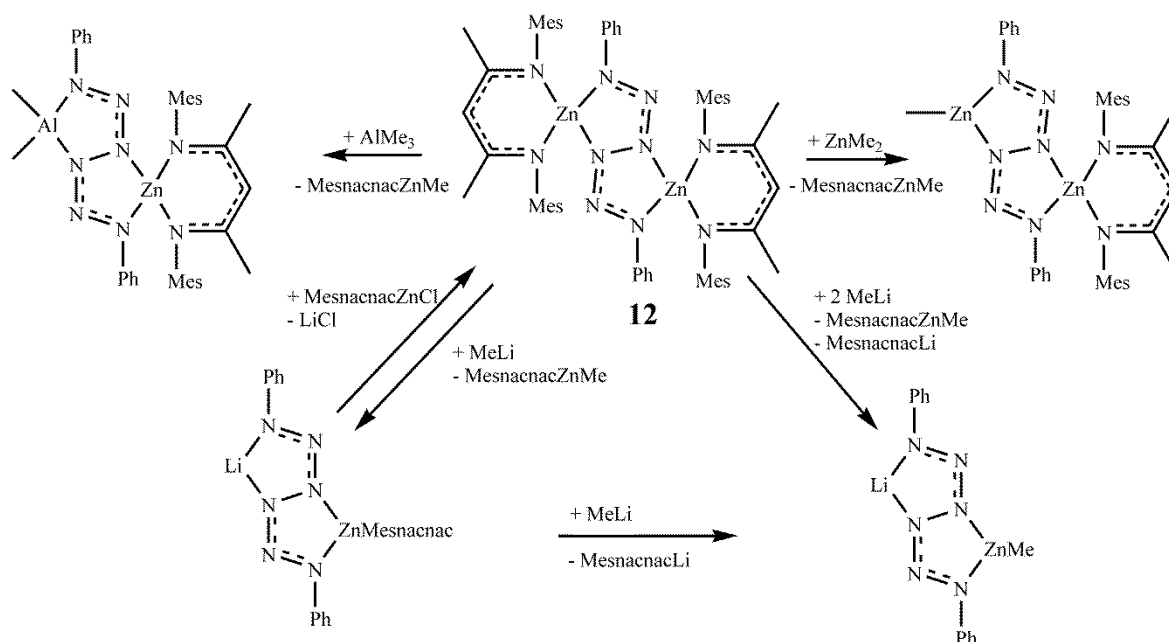


Abbildung 27: Kristallstruktur von **12**.

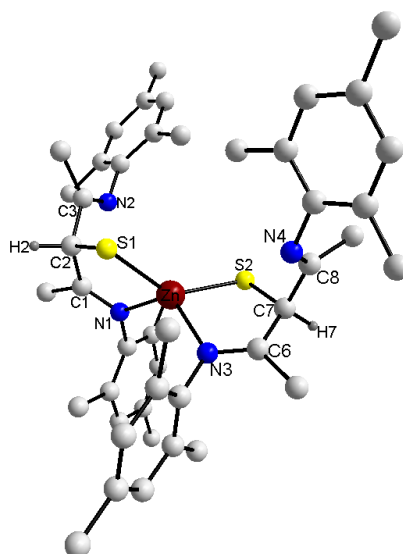
**12** ist der erste strukturell charakterisierte Zink-Hexazenkomplex. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Reaktivität von **12** durchgeführt. **12** reagiert mit  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{ZnMe}_2$  und  $\text{MeLi}$  unter Freisetzung von  $\text{MesnacnacZnMe}$  bzw.  $\text{MesnacnacLi}$  und Bildung der heteroleptischen bzw. heterobimetallischen Hexazenkomplexe. Die Li-Hexazenkomplexe wurden mit Metallchloridkomplexen unter  $\text{LiCl}$ -Eliminierung zu Metallhexazenkomplexen umgesetzt (Schema 77).



**Schema 77: Reaktionsschema der Hexazenkomplexe.**

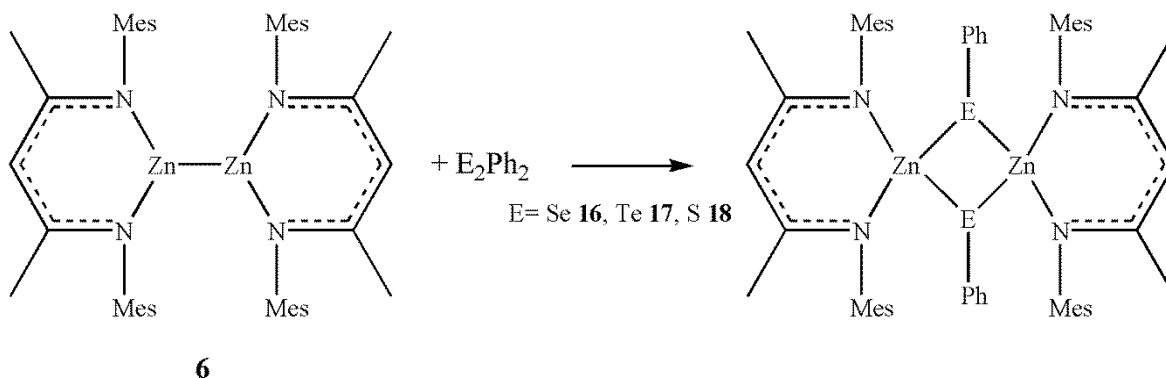
Die Synthese der Lithium-Hexazenkomplexe stellt die Grundlage zur Eingliederung weiterer Metalle und Bildung neuartiger Hexazenkomplexe unter sehr milden Bedingungen dar. Gegebenenfalls können diese Komplexe als Precursoren für Metallnitridsynthese verwendet werden.

Mit elementaren Chalkogenen, wie Selen und Tellur, wurden keine Reaktionen beobachtet. Mit elementarem Schwefel wurde nicht die erwartete Insertionsreaktion in die Zn-Zn-Bindung beobachtet, sondern eine Oxidation des  $\gamma$ -C-Atom durch den Schwefel. Von dieser Verbindung konnten Kristalle erhalten werden, mit denen die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte (Abbildung 28).



**Abbildung 28: Kristallstruktur von 13.**

Durch Reaktionen von  $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$  mit Diphenyl-Dichalkogeniden konnten die bislang unbekannten dimeren Zinkchalkogenid  $[\text{MesnacnacZn-SePh}]_2$  **16**,  $[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$  **17** und  $[\text{MesnacnacZn-SPh}]_2$  **18** synthetisiert werden (Schema 78).



Schema 78: Reaktionen von  $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$  mit Diphenyl-Dichalkogeniden.

Mit diesen Umsetzungen konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit eine bislang völlig unbekannte Reaktivität von Zn(I)-Verbindungen gezeigt werden. Durch Oxidation der Zinkatome und Reduktion der Chalkogenatome konnte **16** synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden (Abbildung 29).

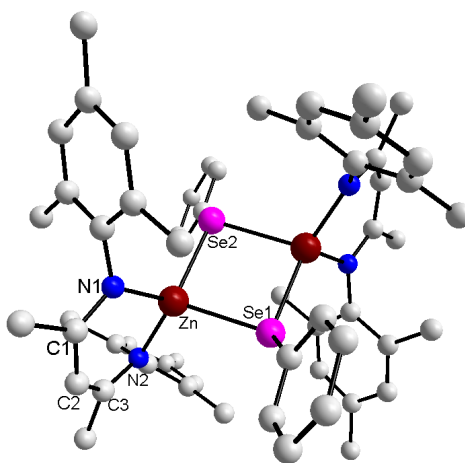


Abbildung 29: Kristallstruktur von **16**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Reaktivität von **16** sowie **17** durchgeführt, bei denen **16** und **17** mit H-aciden Substanzen, wie EtOH und  $\text{H}_2\text{O}$ , und auch  $\text{O}_2$  umgesetzt wurden. Diese Reaktionen könnte man auf die Gruppe-14 Elemente ausweiten und niedervalente Zinkverbindungen mit z.B. Digermanen oder auch Distannanen umsetzen, um die jeweiligen Zinkgermide bzw. Zinkstannide zu erhalten. Möglicherweise könnte man auf diesem Weg neue Precursor für die Nanopartikelsynthese erhalten oder auch neuartige Clusterverbindungen synthetisieren.

Die Umsetzungen mit H-aziden Substanzen  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  verläuft unter Abspaltung von  $\text{PhTe-H}$  bzw.  $\text{PhSe-H}$  und Bildung von  $[\text{MesnacnacZn-OH}]_2$  **19** und  $[\text{MesnacnacZn-OEt}]_2$

**20.** **19** und **20** wurden mittels Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert (Abbildung 30).

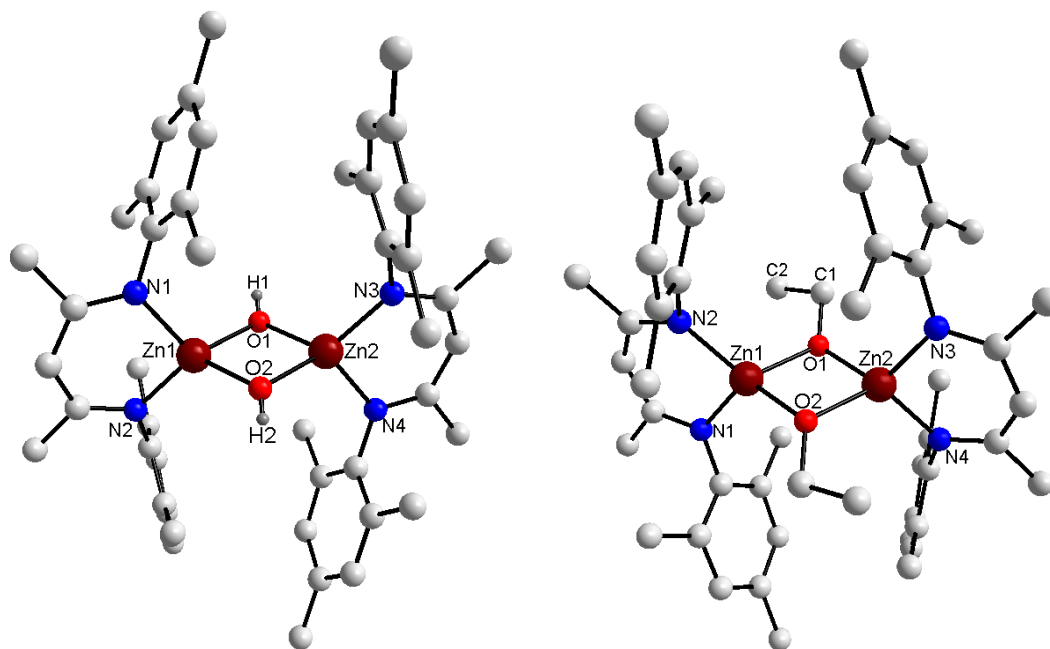


Abbildung 30: Kristallstrukturen von **19** (links) und **20** (rechts).

Mit elementarem Sauerstoff konnten die metallierten chalkogenigen Säuren  $[\text{MesnacnacZn-SePh(O)}_2]_2$  **21** und  $[\text{MesnacnacZn-TePh(O)}_2]_2$  **22** synthetisiert und strukturell charakterisiert werden (Abbildung 31).

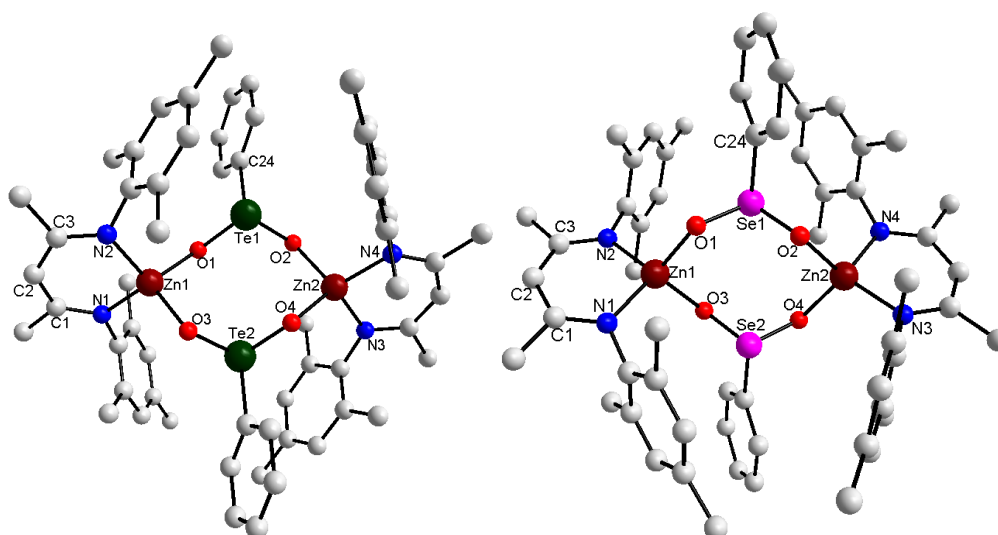
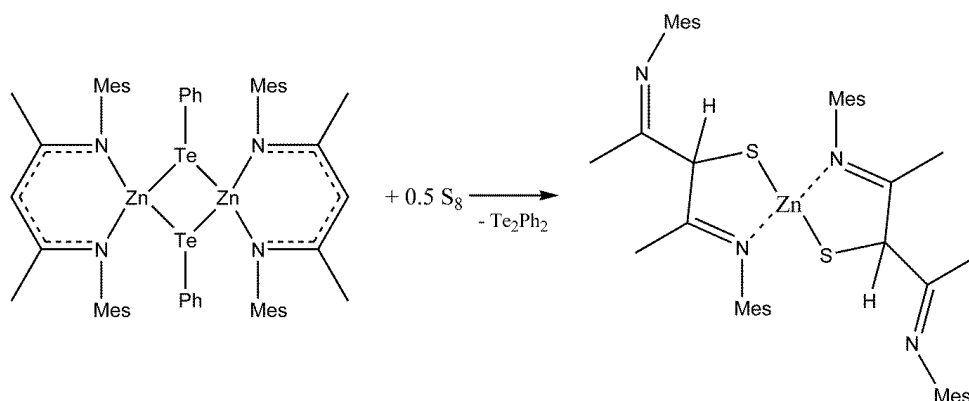


Abbildung 31: Kristallstrukturen von **21** (rechts) und **22** (links).

Dies ist ein sehr seltenes Beispiel einer metallierten tellurigen Säure, die strukturell charakterisiert werden konnte. Alle Versuche, ausgehend von **21** die freie tellurige Säure darzustellen, scheiterten.

Setzt man **17** mit elementarem Schwefel um, entsteht nicht die erwartete metallierte tellurige Thiosäure, sondern es wird  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  abgespalten und man erhält **13** (Schema 79).



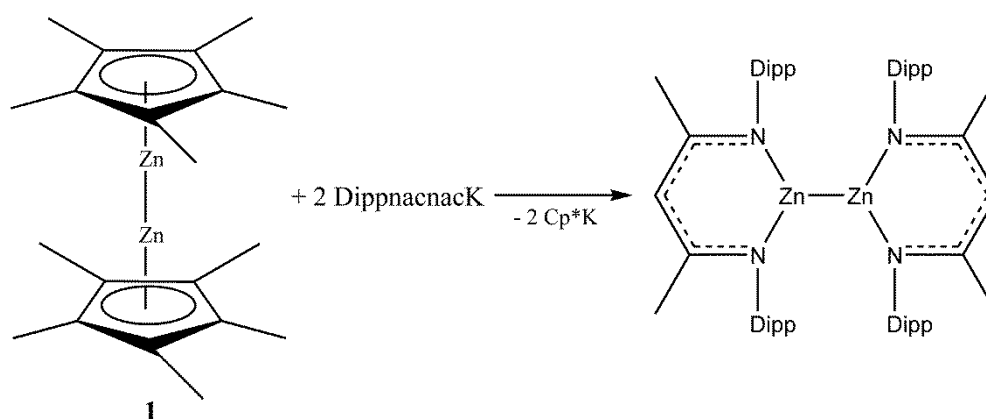
Schema 79: Reaktion von **17** mit elementarem Schwefel zu **13**.



## 5. Summary and Perspective

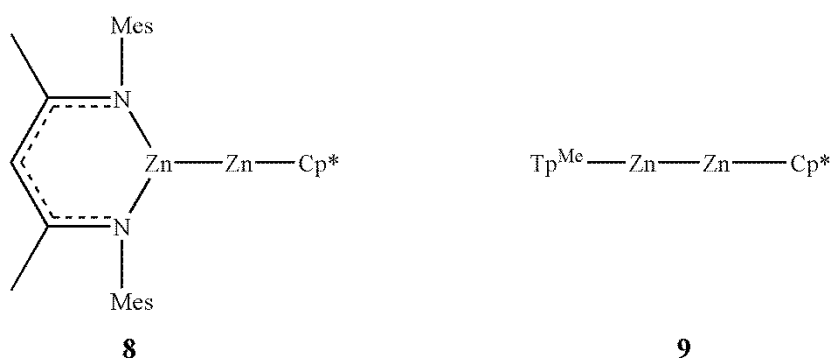
This PhD thesis proved, that subvalent zinc compounds can be used in redox reactions. They have the advantage, that these reactions can already be performed under mild conditions and the Zn(I) compounds have a high selectivity against organic groups. Furthermore, the synthesis of known Zn(I) compounds were optimized.

Dippnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> could not be synthesized by Cp\*H elimination, because the basicity of the DippnacnacH ligand was not high enough to protonate the Cp\* group. In contrast the salt elimination of Cp\*K gave Dippnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> in high yields (Scheme 1).

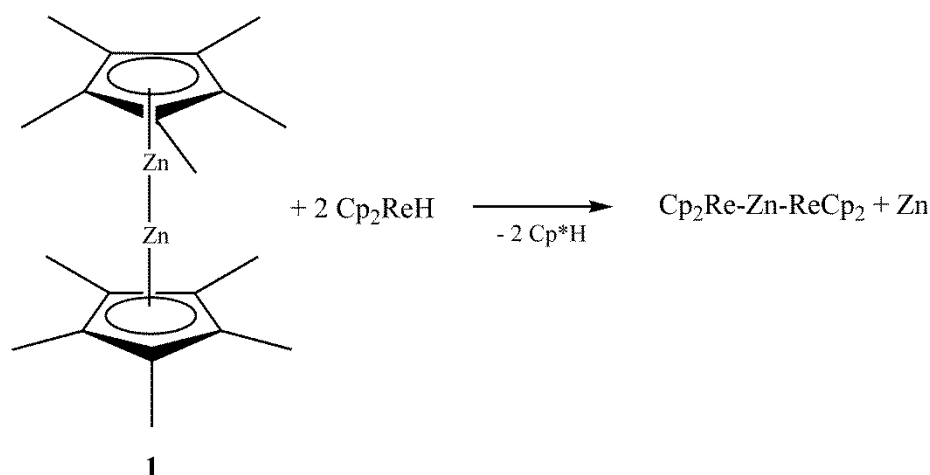


**Scheme 1:** New synthesis route of Dippnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>.

Moreover, the new heteroleptic Zn(I) compounds **8** and **9** were synthesized by Cp\*H respectively Cp\*K elimination.

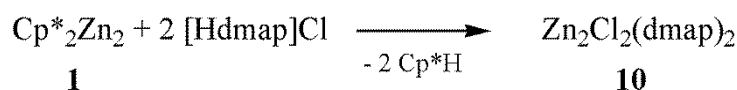


Reactions of decamethyldizincocen with acidic metall hydrids (Cp<sub>2</sub>ReH, CpCr(CO)<sub>3</sub>H, CpMo(CO)<sub>3</sub>H) occurred with disproportionation, which is attributed to the unstable product (Scheme 2).



**Scheme 2:** Disproportionation reaction of  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  with  $\text{Cp}_2\text{ReH}$ .

The reaction of decamethyldizincocen with etheric HCl as well as with the HCl-dmap adduct yielded  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  or the basestabilized adduct **10** (Scheme 3).

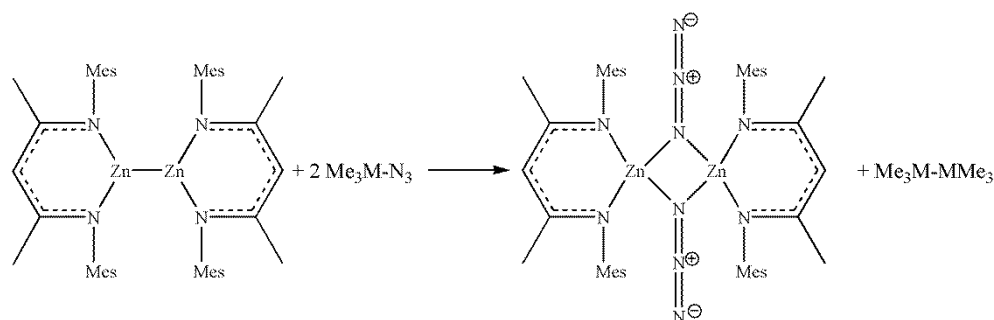


**Scheme 3:** Synthesis of **10**.

Different analytical methods were used to verify the formation of **10**, but its formation is still in question.

Cyclovoltametric measurements of Zn(I) compounds demonstrated, that redox reactions with zinc(I) compounds are in principle possible. Therefore, reactions of  $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$  with different organic molecules were investigated.

Reactions of **6** with group 14 azides yielded two products. The reaction of 2 eq of the ionic azides  $\text{Me}_3\text{MN}_3$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$ ) with  $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$  yielded hexamethyldisilane and -distannane  $\text{Me}_6\text{M}_2$  as well as the previously reported zinc azido complex  $[\text{MesnacnacZnN}_3]_2$  (Scheme 4).



**Scheme 4:** Synthesis of  $[\text{MesnacnacZn-N}_3]_2$ .

In contrast, reactions with covalent azides, such as Ph-N<sub>3</sub> resulted in the formation of the first zinc hexazene complex **12**. The solid state structure of **12** was determined by single crystal x-ray diffraction (Figure 1).

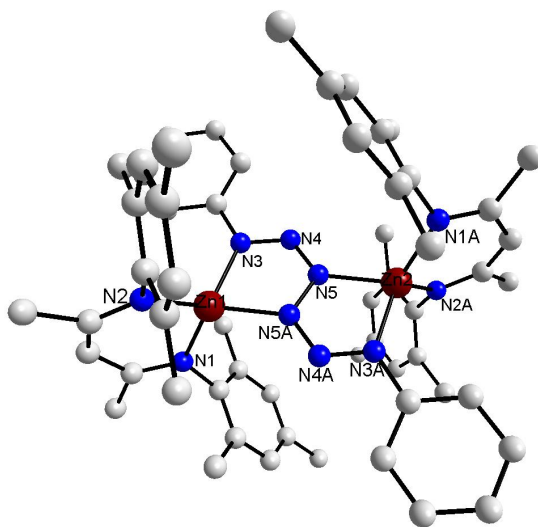
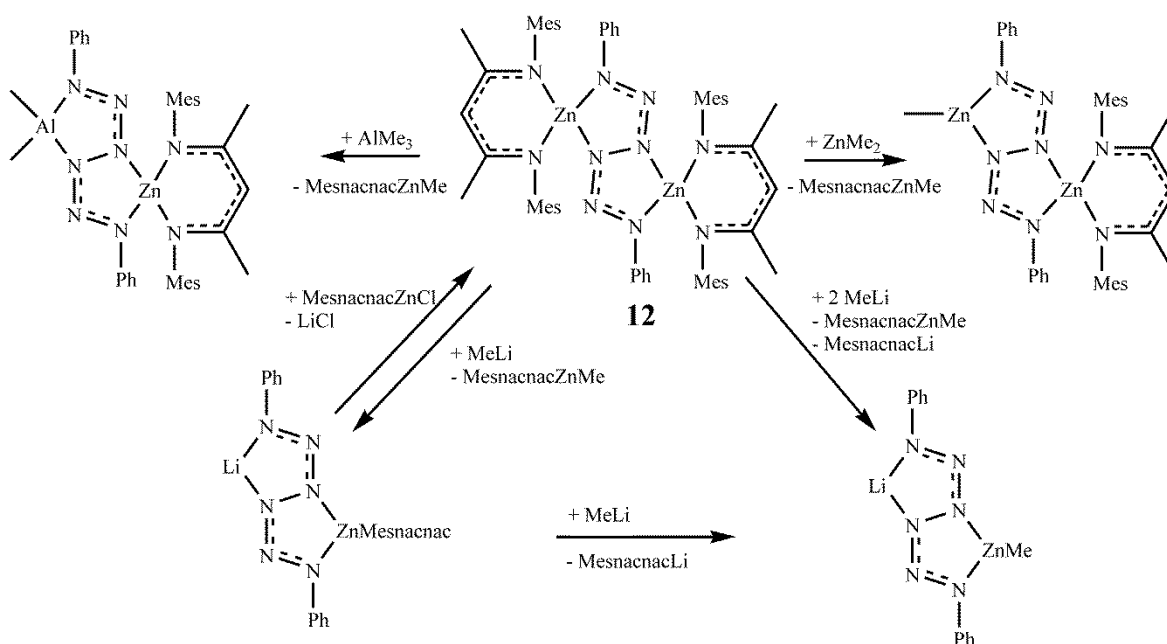


Figure 1: Molecule structure of **12**.

**12** is the first structurally characterized zinc hexazene complex. In order to investigate the reactivity of **12**, the hexazene complex was treated with AlMe<sub>3</sub>, ZnMe<sub>2</sub> and MeLi. These reactions yield MesnacnacZnMe and MesnacnacLi, as well as several hetero bimetallic hexazene complexes. The lithium hexazene complexes react with metalchloride complexes to yield in hexazene complexes (Scheme 5).



Scheme 5: Reaction scheme of the hexazene complexes.

With the synthesis of the lithium hexazene complexes it is possible to insert every metal as metal halogenide and constitute new hexazene complexes to get very nitrogenrich compounds under mild conditions.

With elemental chalcogenes, selenium and tellurium, no reactions were observed at all. With elemental sulfur the expected insertion of sulfur did not proceed, but an oxidation of the backbone carbonatom was observed. The structure of **13** was determined by single crystal x-ray diffraction (Figure 2).

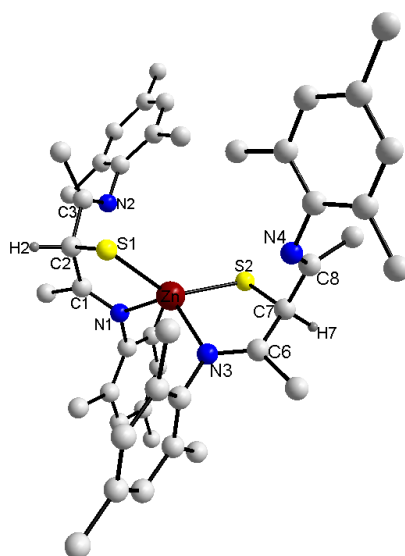
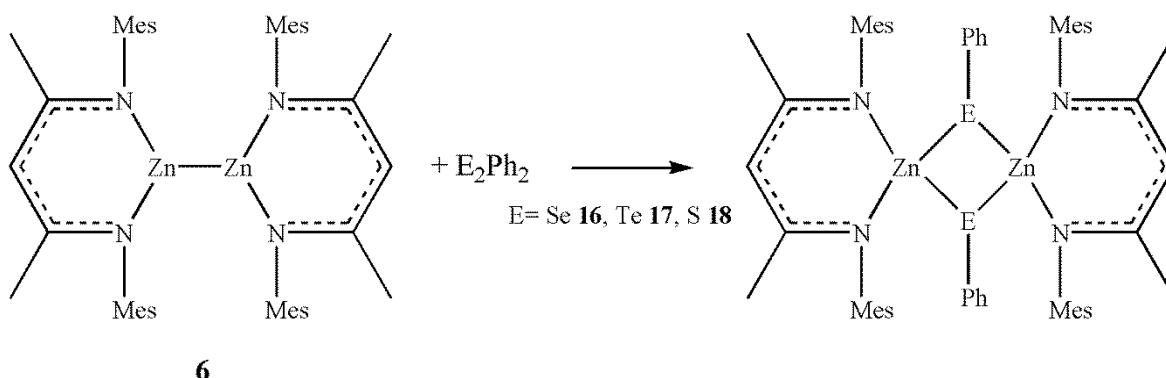


Figure 2: Molecule structure of **13**.

The reactions of Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> with diphenyl dichalkogenides yielded zincchalkogenide dimers [MesnacnacZn-SePh]<sub>2</sub> **16**, [MesnacnacZn-TePh]<sub>2</sub> **17** and [MesnacnacZn-SPh]<sub>2</sub> **18** (Scheme 6).



Scheme 6: Reactions of Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> with Diphenyl-Dichalkogenides.

In the framework of this thesis a completely new reactivity behaviour of zinc(I) compounds could be demonstrated with these reactions. By oxidation of the zinc atoms and

reduction of the chalcogenatoms **16** was synthesized and structurally characterized via single crystal x-ray diffraction (Figure 3).

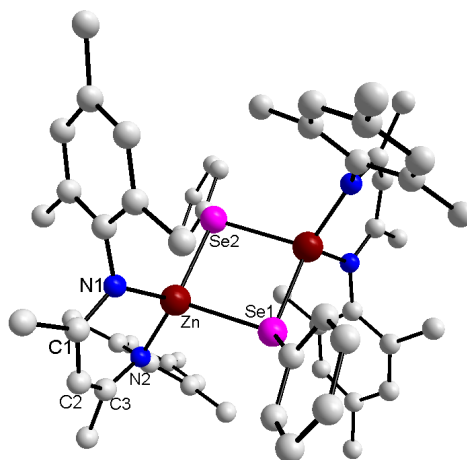


Figure 3: Molecule structure of **16**.

**16** and **17** were treated with H-acidic substrates, like EtOH and H<sub>2</sub>O, and elemental oxygen.

The reactions of **16** and **17** with H-acidic substrates occurred with elimination of PhTe-H and PhSe-H, respectively, as shown in the NMR spectroscopy, and subsequent formation of [MesnacnacZn-OH]<sub>2</sub> **19** and [MesnacnacZn-OEt]<sub>2</sub> **20**, which were structurally characterized via single crystal x-ray diffraction (Figure 4).

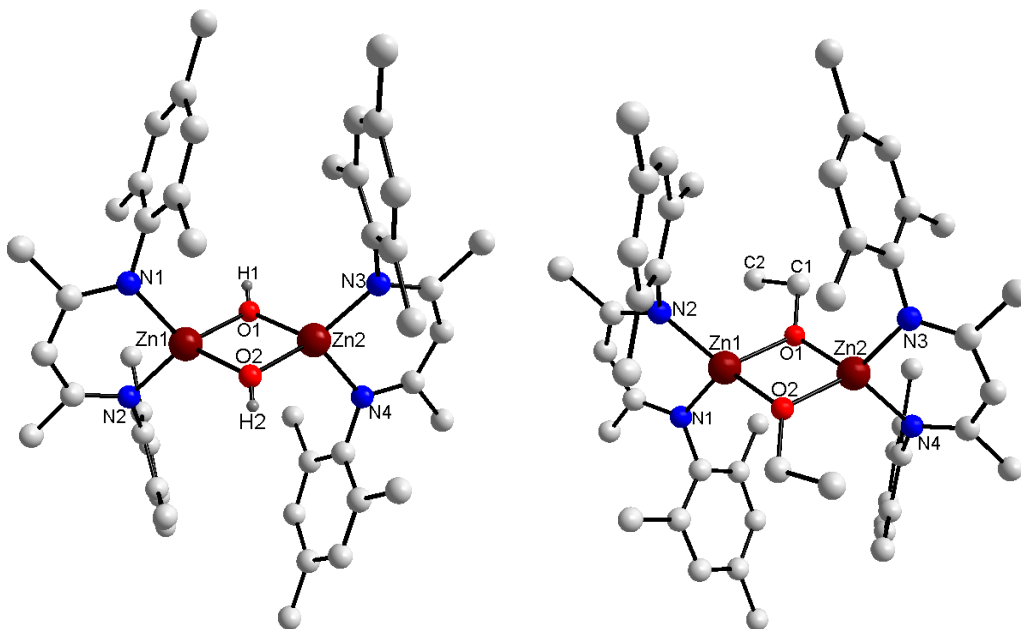


Figure 4: Molecule structure of **19** (left) and **20** (right).

With elemental oxygen the metalated chalcogenic acids [MesnacnacZn-SePh(O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **21** and [MesnacnacZn-TePh(O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **22** were synthesized and structurally characterized (Figure 5).

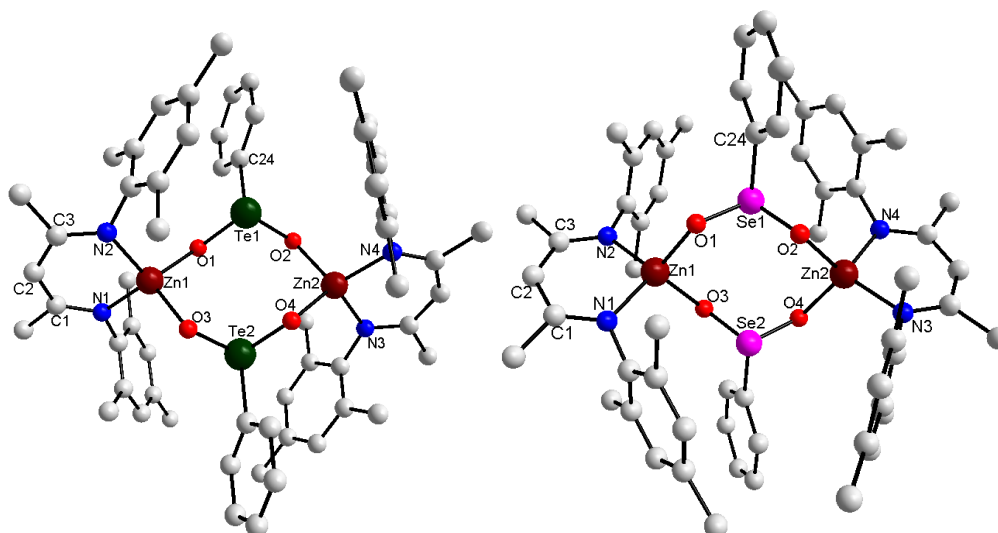
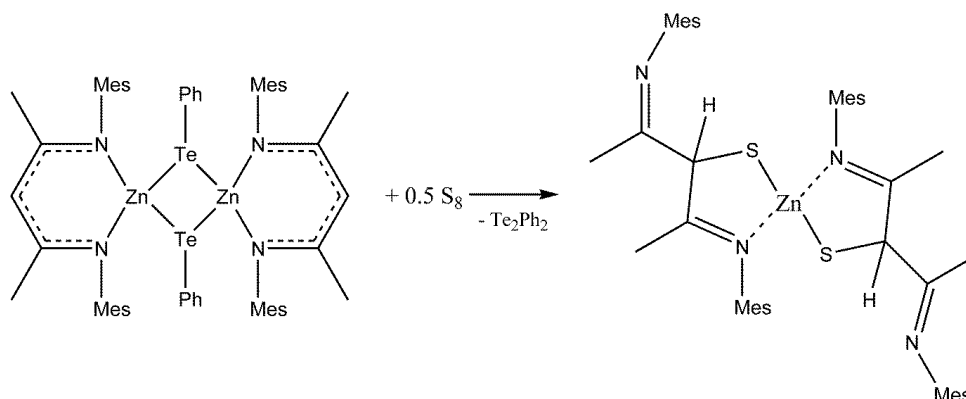


Figure 5: Molecule structure of **21** (right) and **22** (left).

**22** represents a rare example of a metalated tellurinic acid ( $\text{RTe}(\text{O})\text{OH}$ ), which is structurally characterized. Experiments to get the protonated form of the tellurinic acid failed.

Treating **17** with elemental sulfur did not yield the expected metalated tellurinic thioacid, but complex **13** and  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  were separated (Scheme 7).



Scheme 7: Reaction of **17** with elemental sulfur to **13**.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Oxidation und Hydrolyse wurde mittels Standard-Schlenktechnik in einer Argon-Atmosphäre unter Wasser- und Sauerstoffausschluss gearbeitet. Das hierzu verwendete Argon wurde zunächst durch Überleiten über Molekularsieb 4 Å und über Sicapent getrocknet. Um Spuren von Wasser und Sauerstoff zu entfernen, wurde dieses vorgereinigte Argon anschließend über einen BTS-Katalysator bei 60 °C geleitet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Lösungsmittel-trocknungsanlage entnommen oder über einer Na/K-Legierung getrocknet, destilliert und vor Gebrauch entgast. Die Glasgeräte wurden bei 140 °C getrocknet, die Apparaturen heiß zusammengebaut und anschließend unter Vakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurde mit Argon belüftet. Flüssigkeiten wurden mittels Einwegspritzen oder Umdrücktechnik durch ein Septum in die Apparaturen überführt, wohingegen Feststoffe in der Glovebox portioniert wurden.

### 6.2 Verwendete Chemikalien

In der nachstehenden Tabelle sind alle Chemikalien aufgeführt, die käuflich erworben wurden. Vor Gebrauch wurden diese ggf. durch Sublimation bzw. Destillation weiter aufgereinigt.

**Tabelle 17: Verwendete Chemikalien.**

Chemikalie	Summen- formel	CAS- Nummer	Hersteller	Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]
4-(Dimethylamino)pyridin	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	1122-58-3	ACROS	122.17
Kalium [tris-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-borhydrid]	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BKN <sub>6</sub>	17567-17-8	ACROS	336.29
Kalium	K	7440-09-7	ACROS	39.10
Kaliumhydrid	KH	7693-26-7	ACROS	40.11
Salzsäure	HCl	7647-01-0	ACROS	36.45
Trimethylaluminium	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Al	75-24-1		72.09
Diethylketon	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	96-22-0	ACROS	86.13

Kaliumhydroxid	KOH	1310-58-3	Sigma-Aldrich	56.11
Acetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-07-0	Fisher-Chemicals	44.05
Lithiumchlorid	LiCl	7447-41-8	Sigma-Aldrich	42.39
p-Toluolsulfonsäure	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S	99-94-5	Sigma-Aldrich	172.21
Bis (diphenylphosphino)-methan	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> P <sub>2</sub>	2071-20-7	ACROS	384.40
Natriumazid	NaN <sub>3</sub>	26628-22-8	ACROS	65.01
Dimethylzink	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Zn	544-97-8	ACROS	95.45
Selen	Se	7782-49-2	ACROS	78.96
Diphenylditelluride	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Te <sub>2</sub>	32294-60-3	ACROS	409.41
Diphenyldiselenid	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Se <sub>2</sub>	1666-13-3	ACROS	312.13
Diphenyldisulfid	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	882-33-7	ACROS	218.33
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64-17-5		46.07
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	75-05-8	ACROS	41.05
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	62-53-3	ACROS	93.13
<sup>t</sup> Butylnitrit	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	540-80-7	ACROS	103.12
Trimethylsilylazid	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> SiN <sub>3</sub>	4648-54-8	ABCR	115.21
<sup>t</sup> Butylpyridin	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	3978-81-2	ACROS	135.21
Schwefel	S <sub>8</sub>	7704-34-9	ACROS	256.48
Sauerstoff	O <sub>2</sub>		Air Liquide	31.99
Zinkchlorid	ZnCl <sub>2</sub>	7646-85-7	ABCR	136.29

Die folgenden Verbindungen wurden nach ggf. modifizierten Literaturvorschriften synthetisiert:

CH <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> P=N-Dipp) <sub>2</sub> <sup>[169]</sup>	MesnacnacZnMe <sup>[172]</sup>	Cp* <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> <sup>[56]</sup>
CH <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> P=N-Ph) <sub>2</sub> <sup>[169]</sup>	DippnacnacK <sup>[173]</sup>	Cp*H <sup>[175]</sup>
Ph-N <sub>3</sub> <sup>[170]</sup>	Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> <sup>[94]</sup>	Cp*K <sup>[176]</sup>
Me <sub>3</sub> Sn-N <sub>3</sub> <sup>[171]</sup>	MesnacnacH <sup>[174]</sup>	Cp* <sub>2</sub> Zn <sup>[177]</sup>



## 6.3 Analytische Methoden

### 6.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*) ist ein physikalisches Analyseverfahren, das zur Strukturaufklärung von organischen, anorganischen und Biomolekülen angewendet wird. Bei dieser Methode kommt es zur Anregung von Atomkernen und der damit verbundenen Aufspaltung von Energieniveaus durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes. Im Folgenden soll das grundlegende Prinzip des Verfahrens etwas genauer erläutert werden.

Die meisten Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls  $p$ , der auch als Kernspin bezeichnet wird, und damit ein magnetisches Moment  $\mu = \gamma \cdot p$ . Das magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$  ist eine für die einzelnen Kernarten charakteristische Konstante. Nach der Quantentheorie gilt

$$p = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

wobei  $h$  in diesem Fall dem Planck'schen Wirkungsquantum und  $I$  der Spinquantenzahl entspricht. Diese kann ganz- oder halbzahlige Werte haben:

$$I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots \quad (2)$$

Da das Auftreten eines magnetischen Momentes die Grundvoraussetzung für eine NMR-spektroskopische Untersuchung ist, können nur solche Kerne mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Hierzu zählen alle Isotope, die eine ungerade Ordnungszahl besitzen. Zudem ist es vorteilhaft, wenn die Spinquantenzahl den Wert  $I = 1/2$  besitzt, da Kerne mit größerer Spinquantenzahl zusätzlich ein elektrisches Kern-Quadrupolmoment besitzen, das zu störenden Signalverbreiterungen führen kann.<sup>[178]</sup>

Bringt man die Atomkerne in ein äußeres homogenes, statisches Magnetfeld der Stärke  $B_0$ , so kommt es zu einer Ausrichtung des magnetischen Moments, wobei die Zahl der möglichen Orientierungen (Multiplizität) mit einem Wert von  $2(I+1)$  von der Spinquantenzahl abhängt. Die Energie dieser sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus lässt sich wie folgt berechnen:

$$E = -\gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (3)$$

Die magnetische Quantenzahl  $m$  kann hierbei Werte von  $-I$  bis  $+I$  annehmen. Die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Niveaus entspricht:

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \cdot \omega = \frac{h}{2\pi} \cdot \gamma \cdot B_0 \quad (4)$$

wobei  $\omega$  der Larmorfrequenz, also der Frequenz, mit der der Kern um das Magnetfeld mit der Stärke  $B_0$  präzediert, entspricht. Da diese Energiedifferenz, die u.a. abhängig ist von der Magnetfeldstärke, in der Regel klein gegenüber der mittleren thermischen Energie ist, wird der energieärmere Zustand nur geringfügig stärker besetzt. Als Resonanzbedingung für den Übergang von einem zum anderen Niveau erhält man:

$$h\nu = \Delta E = \frac{h}{2\pi} \cdot \gamma \cdot B_0 \quad (5)$$

Bei stetig erfüllter Resonanzbedingung würde der Besetzungsunterschied zweier Niveaus bald aufgehoben. Diesem wirkt die sogenannte Relaxation entgegen, also das Zurückfallen von einem höheren in einen energieärmeren Zustand.<sup>[178]</sup>

Obwohl die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne die mit Abstand am häufigsten untersuchten Kerne in der NMR-Spektroskopie sind, werden heutzutage auch die Kerne  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^{77}\text{Se}$  häufig NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den bereits erwähnten Bedingungen, die ein Kern hierfür unbedingt erfüllen muss, wird die Eignung eines Kerns zur NMR-Analyse von seiner natürlichen Häufigkeit bestimmt. So sorgt z.B. der niedrige natürliche  $^{13}\text{C}$ -Gehalt zusammen mit seinem kleinen magnetischen Moment für eine sehr geringe Empfindlichkeit des entsprechenden Kerns für NMR-Messungen.<sup>[178]</sup>

Die zur Überführung in den energiereicheren Zustand erforderliche Energie bzw. die dazugehörige Frequenz ist nicht nur alleine von der Art des Kerns, sondern auch von dessen Umgebung abhängig. Bringt man ein Atom in ein homogenes Magnetfeld der Stärke  $B_0$ , so entsteht durch die Bewegung der den Kern umgebenden Elektronen ein sekundäres Magnetfeld. Dieses ist dem äußeren angelegten Magnetfeld entgegengesetzt. Das effektive Magnetfeld am Kernort unterscheidet sich demnach von  $B_0$  um das induzierte Feld  $\sigma B_0$ , wobei  $\sigma$  der dimensionslosen Abschirmungskonstante entspricht.<sup>[178,179]</sup>

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 \quad (6)$$

Für die Resonanzbedingung eines bestimmten Kerns ergibt sich hieraus:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \quad (7)$$

Bei einem konstanten äußeren Magnetfeld nimmt die Resonanzfrequenz  $\nu$  demnach mit steigender Abschirmung des Kerns ab. Die Gleichungen 5 und 7 zeigen ebenfalls, dass die Resonanzfrequenz abhängig von der Magnetfeldstärke  $B_0$  ist. Aus diesem Grund lässt sich die Absorption der Kerne nicht durch eine absolute Skala angeben. Stattdessen wird eine relative Skala verwendet, bei der man die Signallage auf eine Referenzverbindung bezieht. In der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie wird dafür Tetramethylsilan (TMS) verwendet.<sup>[179]</sup> Bei einer festen Frequenz  $\nu$  ergibt sich damit für die Differenz der Signallagen zwischen dem untersuchten Kern und TMS:

$$\Delta B = B(X) - B(\text{TMS}) \quad (8)$$

Auf der Frequenzskala gilt:

$$\Delta \nu = \nu(X) - \nu(\text{TMS}) = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta B \quad (9)$$

Die genaue Signallage im Spektrum wird als chemische Verschiebung  $\delta$  des Kerns X bezeichnet.<sup>[179]</sup>  $\delta$  ist dimensionslos und von der Messfrequenz bzw. der Magnetfeldstärke unabhängig. Im Bezug auf das TMS-Referenzsignal lässt sie sich wie folgt definieren:

$$\delta(X) = 10^6 \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad (10)$$

$$\text{mit } \delta(\text{TMS}) = 0$$

Abbildung 32 zeigt den grundsätzlichen Aufbau eines NMR-Spektrometers. Die Probe befindet sich zwischen den beiden Polschuhen eines starken Elektromagneten, der das möglichst homogene Magnetfeld erzeugt. Durch die Rotation des Proberöhrchens können horizontale Feldinhomogenitäten herausgemittelt werden. Die eigentliche Anregung der Kerne erfolgt mit einem Hochfrequenzsender. Senkrecht zur Senderspule und zum Magnetfeld ist die sogenannte Empfängerspule um die Probe angeordnet. In dieser wird im Resonanzfall ein Strom erzeugt, der vom Empfänger registriert und schließlich als Signal im Spektrum aufgezeichnet wird.<sup>[178,179]</sup>

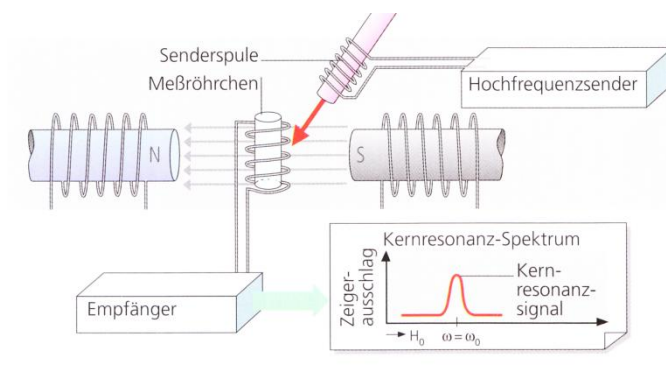


Abbildung 32: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers.<sup>[150]</sup>

Die NMR-Spektren dieser Arbeit wurden mit einem Bruker-Spektrometer (Avance DMX 300) aufgenommen. Als Referenzen dienten die Resonanzen der verwendeten Lösemittel (Tabelle 18).

Tabelle 18: Chemische Verschiebungen deuterierter Lösemittel.

Lösemittel	Chemische Verschiebung $\delta$ im $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [ppm]	Chemische Verschiebung $\delta$ im $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum [ppm]
$\text{C}_6\text{D}_6$	7.1540	128.0000
THF- $\text{d}_8$	3.5800	25.2000
$\text{CDCl}_3$	7.2600	77.0000
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5.3200	53.8000

### 6.3.2 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einem Thermo Scientific IA 9300 Schmelzpunktmessgerät in verschlossenen Kapillarröhrchen bestimmt und wurden nicht korrigiert.

### 6.3.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist eines der wichtigsten physikalischen Analyseverfahren zur Strukturaufklärung von unbekannten (metall-)organischen Verbindungen. Diese molekülspektroskopische Methode basiert auf der Anregung von Molekülschwingungen durch die Absorption infraroter Strahlung. Bedingung hierfür ist jedoch die Wechselwirkung des Dipolmoments mit dem elektrischen Vektor des Lichts. Da diese

Wechselwirkung nur dann auftreten kann, wenn sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert, sind auch nur solche Schwingungen IR-aktiv, die diese Bedingung erfüllen.

Viele funktionelle Gruppen oder spezielle Baueinheiten eines Moleküls zeigen charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Die Lage solcher Absorptionsbanden wird in der Regel in der Einheit der reziproken Wellenlänge  $\tilde{\nu}$  (Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (11)$$

Diese Einheit hat den Vorteil, dass sie der Frequenz  $\nu$  der absorbierten Strahlung und damit auch der Energie  $\Delta E$  direkt proportional ist:

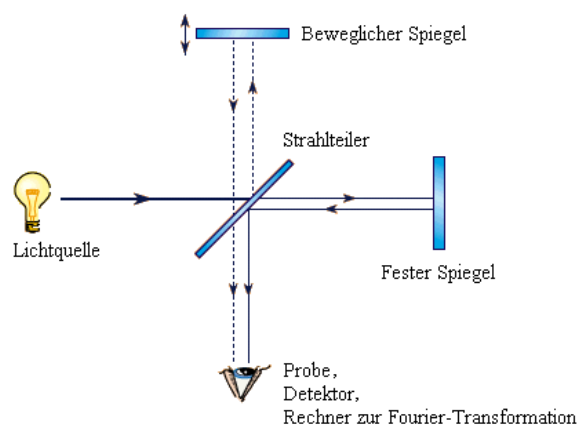
$$\Delta E = h \cdot \tilde{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (12)$$

Neben den Schwingungen, die sich auf eine einzelne Bindung oder funktionelle Gruppe des Moleküls beschränken, können auch Absorptionsbanden in den IR-Spektren beobachtet werden, die auf Gerüstschwingungen des ganzen Moleküls zurückgeführt werden können. Da diese Banden in der Regel in einem Bereich unterhalb  $1500 \text{ cm}^{-1}$  auftreten und für das Molekül als Ganzes charakteristisch sind, bezeichnet man diesen Bereich des Spektrums auch als „fingerprint“-Region.<sup>[178]</sup>

Zur Aufnahme von IR-Spektren werden heutzutage fast ausschließlich Fourier-Transform-IR-Spektrometer verwendet, wobei das grundlegende Messprinzip mit dem der klassischen Gitter- oder Prismen-(Scanning)-Geräte identisch ist. Die von der Lichtquelle emittierte Strahlung wird beim Durchgang durch die Probe frequenzabhängig abgeschwächt. Als Quellen für die infrarote Strahlung im typischen Bereich von  $400$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  werden häufig der Nernststift (Y- und Zr-Oxid) oder der sogenannte Globar (Siliciumcarbid) verwendet. Um auch im fernen IR-Bereich (FIR,  $10$  bis  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) messen zu können, müssen spezielle Strahlungsquellen wie z. B. ein Quecksilberhochdruckbogen eingesetzt werden. Nach dem Probendurchgang erfolgt die Detektion der Reststrahlung, wobei der sogenannte DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) am gebräuchlichsten ist.<sup>[180]</sup>

Während bei den klassischen IR-Spektrometern das Spektrum durch das Abscannen jeder einzelnen Wellenlänge nacheinander erfolgt, werden bei den FT-IR-Geräten alle Frequenzen simultan erfasst. Ermöglicht wird dies durch die Umwandlung der polyfrequenten IR-Strahlung mit Hilfe eines Michelson-Interferometers (Abbildung 33) in ein Interferogramm, das keine Funktion der Frequenz, sondern eine Funktion der Zeit ist.

Die ankommende Strahlung trifft zunächst auf eine mit Germanium beschichtete Platte aus KBr oder CsI, welche die Funktion eines Strahlteilers übernimmt. Die zwei kohärenten Teilstrahlen werden jeweils auf einen Spiegel abgelenkt, wobei einer fest angebracht und der andere beweglich ist. Beide Spiegel reflektieren das Licht wieder auf den Strahlteiler, wobei es, abhängig vom Abstand des beweglichen Spiegels zur Interferometerplatte, zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt. Das auf diese Weise erhaltene Interferogramm entspricht einer Summe der Interferogramme aller Frequenzen.<sup>[178]</sup>



**Abbildung 33: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers.**

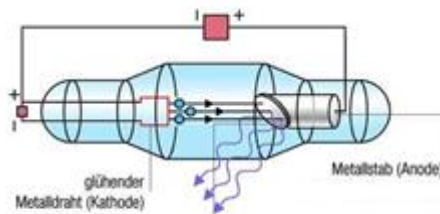
Nachdem die so modulierte Strahlung durch die Probe geführt und dort selektiv absorbiert wurde, wird das restliche IR-Licht im Detektor ebenfalls als Interferogramm registriert. Die optischen Signale werden hier nun zunächst in elektrische umgewandelt und anschließend an einen Computer weitergeleitet. Hier erfolgt die eigentliche Fourier-Transformation, also die Zerlegung der in den Interferogrammen aufsummierten Frequenzinformationen in Einzelfrequenzen.

In der vorliegenden Dissertation wurde für Messungen ein FT-IR-Spektrometer ALPHA-P mit einer ATR-Einheit der Firma Bruker verwendet. Da sich das Gerät in einer Glovebox befindet, konnten die festen Substanzen direkt auf den Kristall aufgelegt werden.

### 6.3.4 Röntgenbeugung

Röntgenstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von ungefähr 100 pm, was in etwa dem Bindungsabstand zwischen zwei Atomen entspricht und kann tief in die zu untersuchende Materie eindringen.

In einer Röntgenröhre kann man Röntgenstrahlung generieren, indem man durch Anlegen einer Hochspannung von etwa 70 kV zwischen Kathode (z.B. Cr, W, Mo) und Anode (z.B. Cu) einen Elektronenstrahl erzeugt (Abbildung 34).



**Abbildung 34: Aufbau einer Röntgenröhre**<sup>[181]</sup>

Dieser Elektronenstrahl prallt auf die Anode und es entstehen zwei Arten von Röntgenstrahlung<sup>[181]</sup>:

- 1) Beim Abbremsen der Elektronen in den elektrischen Feldern der Metallionen wird die kinetische Energie der Elektronen teilweise in Strahlung umgesetzt, die Bremsstrahlung oder weiße Röntgenstrahlung genannt wird. Da die Elektronen verschieden stark gebremst werden, besitzt sie eine kontinuierliche Energieverteilung.
- 2) Die Elektronen prallen mit den Rumpfelektronen des Metalls zusammen. Dadurch werden Elektronen aus den inneren Schalen der Metallatome herausgeschlagen. Beim Zurückfallen eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau in die Lücke im tieferen Energieniveau gibt dieses die überschüssige Energie als Röntgenstrahlung ab, die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Strahlung besitzt scharfe Peaks.

Da für die Diffraktometrie monochromatische Strahlung benötigt wird, werden Filterfolien oder Monochromatorkristalle verwendet, welche die störende Strahlung herausfiltern.

An glatten Flächen ist der Einfallswinkel der Strahlung immer gleich dem Ausfallswinkel. Damit Beugung entsteht, muss dieser Winkel einen speziellen Wert annehmen. Berücksichtigt man den Gangunterschied einer an der nächsten, tiefer im Gitter liegenden Ebene reflektierten Welle, kann man diesen Winkel ableiten: Nur die Winkel  $\theta$  sind erlaubt, bei denen der Gangunterschied  $2d \sin\theta$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt. Dies wird anhand der Bragg'schen Gleichung gezeigt (Abbildung 35 und Gleichung 15).

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (15)$$

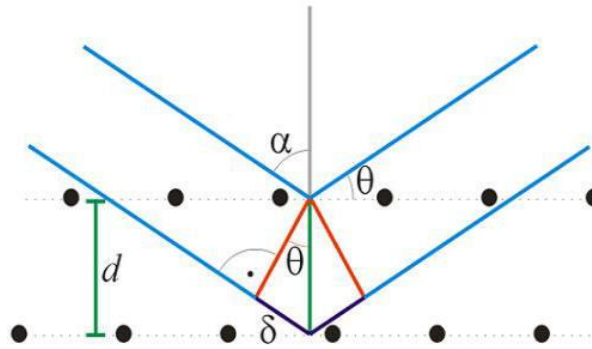


Abbildung 35: Bragg'sche Gleichung<sup>[181]</sup>

Die gebeugten Strahlen, die in einem Winkel von  $2\theta$  gemessen werden, treffen auf einen Film. Es entsteht ein kreisförmiges Beugungsmuster, auf dem die Reflexe mit unterschiedlichen Intensitäten abgebildet sind und an dem man die Beugungswinkel ablesen kann. Über die Bragg'sche Gleichung kann man mit bekannter Wellenlänge die Netzebenenabstände berechnen. Da es in einem Kristall unendlich viele Netzebenen gibt und die Röntgenstrahlung nur an der Elektronenhülle der Atome gebeugt wird, sind nur die Netzebenen für die Strukturanalyse interessant, auf denen Elektronendichte vorhanden ist. Diese Netzebenen besitzen Schnittpunkte mit den drei Achsen einer Elementarzelle und haben die Werte  $1/h$ ,  $1/k$  und  $1/l$ , wobei  $h$ ,  $k$  und  $l$  als Miller-Indices bezeichnet werden und das reziproke Gitter bilden. Anschließend kann man über die Beziehung der quadratischen Bragg'schen Gleichung die Gitterkonstanten berechnen. Für ein kubisches System gilt die folgende Gleichung:

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 / 4a^2 [h^2 + k^2 + l^2] \quad (16)$$

Aus den berechneten Gitterkonstanten kann man auf die Geometrie der Elementarzelle schließen. Da sich Netzebenen an Punkten hoher Elektronendichte, also an Stellen wo Atome anwesend sind, schneiden, kann man anhand dieser Elektronendichteverteilung auf die Lage von Atomen schließen und somit auch auf die Kristallstruktur.

### 6.3.5 Zyklovoltametrie

Die Zyklovoltametrie ist eine Methode zur Untersuchung von Redoxprozessen. Aufgrund eines vorgegebenen dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an der Messelektrode einer elektrochemischen Zelle bezeichnet man dieses Verfahren auch als Dreieckspannungsmethode. Die Spannung, die man so wählt, dass das Potential der



Messelektrode zwischen der Oxidation und Reduktion hin- und herläuft, durchläuft dabei zyklisch die eingestellten Umkehrpotentiale mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit. Abbildung 36 zeigt einen solchen Potential-Zeit-Verlauf.<sup>[182]</sup>

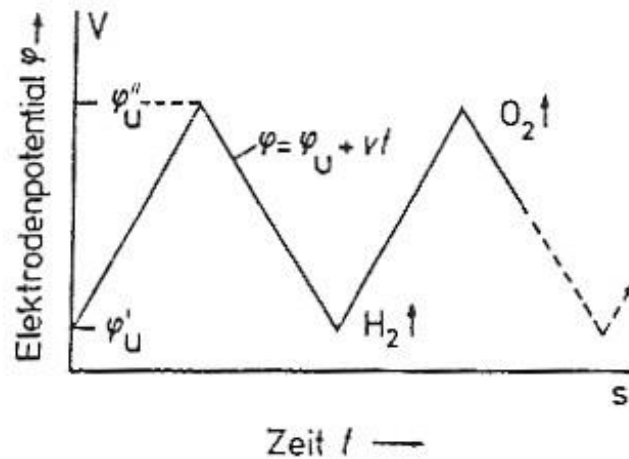


Abbildung 36: Potential-Zeit-Verlauf.<sup>[182]</sup>

Des Weiteren kann man den Strom messen, der erforderlich ist, die entsprechende Spannung aufrecht zu erhalten. Trägt man diesen Strom gegen die Zeit auf, erhält man die in Abbildung 37 dargestellte Kurve.

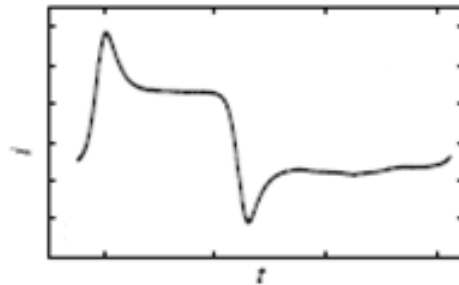


Abbildung 37: Strom-Zeit-Verlauf.

Das eigentliche Zyklovoltammogramm entspricht einem Diagramm, in dem der Strom gegen die Spannung aufgetragen wird. Dies ist beispielhaft in der Abbildung 38 dargestellt. Kommt es nun in dem untersuchten Potentialbereich zu chemischen Reaktionen, so beobachtet man verschiedene Maxima und Minima in dem Zyklovoltammogramm, die jeweils charakteristisch für die einzelnen Reaktionen sind.<sup>[182]</sup>

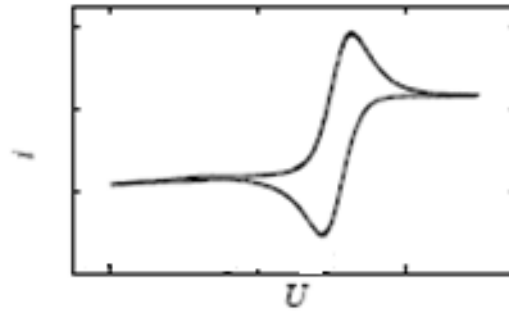


Abbildung 38: Zyklovoltammogramm.

Den Potentialverlauf der in Abbildung 36 abgebildet ist, regelt man mit einem Potentiostaten. Der Potentiostat ist mit einer Arbeitselektrode A (Messelektrode), einer Bezugselektrode B (Referenzelektrode), einer Gegenelektrode G, einem Funktionsgenerator und einem Oszillographen verbunden. Ein schematischer Aufbau eines Potentiostaten ist in Abbildung 39 dargestellt.

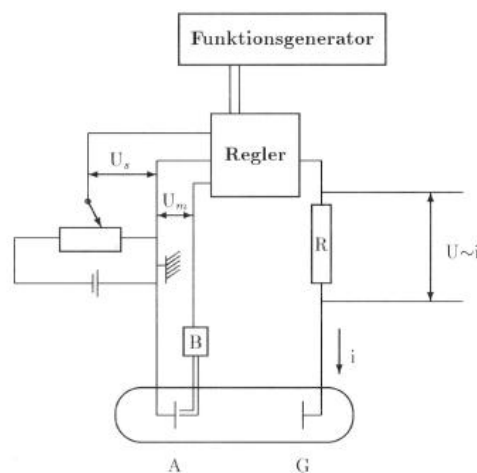


Abbildung 39: Aufbau eines Potentiostaten.<sup>[182]</sup>

Bei der Messung eines Potentials fließt ein Strom durch die Mess- und Gegenelektrode. Dadurch wird an den Elektroden eine Überspannung gebildet. Die Bezugselektrode, die nicht von Strom durchflossen wird, hat ein konstantes Potential und dient somit als Bezugspunkt für die Potentialmessung.

Mathematisch lassen sich Strom-Spannungskurven aus Konzentrationen, Diffusionskoeffizienten und Spannungsvorschubgeschwindigkeit berechnen und mit den gefundenen Werten vergleichen.

Im Zyklovoltammogramm tritt dann ein Peak auf, den man als Überlagerung einer Stufenkurve und einer Stromverlaufskurve einer diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion interpretieren kann. Die genaue Form dieser Kurve hängt auch von der

Frequenz der Dreiecksspannung ab. Aber auch ohne elektroaktive Spezies kann die elektrochemische Reaktion der Elektrode mit dem Lösungsmittel, zum Beispiel die Oxidation zu einem Peak führen. Des Weiteren können ebenfalls Adsorptionsprozesse an der Messelektrode zu Peaks führen.

Bei einem reversiblen Elektrodenprozess ist das Potential an der Elektrodenoberfläche durch die Nernst'sche Gleichung bestimmt. Wegen der Diffusionskontrolle gilt das 1. Fick'sche Gesetz. Daraus kann die Stromdichte  $i_p$  berechnet werden. Die entsprechende Randles-Sevcik-Gleichung lautet für den anodischen Halbzyklus:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 c_{red} \sqrt{n^3 \nu D_{red}} \quad (17)$$

$n$ = Anzahl der Elektronen

$\nu$ = Vorschubgeschwindigkeit des Potentials

$D_{red}$ = Diffusionskoeffizient der reduzierten Form des untersuchten Stoffes

$c_{red}$ = Konzentration dieses Stoffes

Für den kathodischen Halbzyklus gilt eine entsprechende Formel. Eine genaue quantitative Erfassung der Messung ist auch möglich, wobei sich je nach Art der Elektrodenprozesse, reversibel oder irreversibel, verschiedene mathematische Ausdrücke ergeben. Allerdings können auch beide kombiniert auftreten.

Mit Hilfe der Zyklovoltametrie kann man die Kinetik einer chemischen Reaktion aufklären. Normalerweise bedient man sich dabei bestimmter Diagnosekriterien, die für verschiedene Reaktionsmechanismen charakteristisch sind.

Neben Redoxreaktionen lassen sich bei geeigneter Reaktionsführung auch weitere reversible und irreversible Prozesse in einem zykvoltametrischen Experiment beobachten, etwa das Aufladen der Doppelschichtkapazität  $C$ , für das sich die Stromdichte  $j$  errechnet zu  $j = - \nu C$ .<sup>[182]</sup>

### 6.3.6 DSC/TGA

Die dynamische Differenzkalorimetrie ist ein Verfahren der thermischen Analyse zur Messung von abgegebener oder aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei Aufheizung, Abkühlung oder einem isothermen Prozess.

Ein Tiegel mit einer Probe und ein zweiter gleicher Tiegel ohne Inhalt (Referenz) werden zusammen in einem Wärmebad dem gleichen Temperaturänderungsprogramm ausgesetzt. Dabei kommt es infolge der Wärmekapazität der Probe und exothermen oder endothermen Prozessen bzw. Phasenänderungen wie Schmelzen oder Verdampfen zu Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenz.<sup>[179,180]</sup>

Im Gegensatz zur älteren Differentialthermoanalyse (DTA) wird bei der DSC diese Temperaturdifferenz nicht direkt als Messsignal verwendet, sondern daraus auf den Wärmestrom als Messgröße geschlossen. Dafür stehen zwei Verfahren zur Verfügung.

#### 1) Die Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie

Bei diesem auch heat flux DSC genannten Typ werden die Enthalpieänderungen durch Integration der  $\Delta T - T_{Ref}$ -Kurve berechnet. Dabei befinden sich Stellflächen für Probe und Referenz im Ofen auf einer Scheibe, welche eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt und unter welcher die Temperaturfühler sitzen. Wird der Ofen erhitzt, so fließt die Wärme durch die Probe/Referenz in die Scheibe und wird dort mittels der Fühler aufgenommen:

- Sind Probe und Referenz gleich, so fließen gleich große Wärmeströme durch die Scheibe, die Wärmestromdifferenz ist damit null.
- Verändert sich während der Messung die Probe, z.B. durch Umwandlung, Schmelzen oder Verdampfen, so entsteht eine Differenz im Wärmestrom, welche proportional zur Temperaturdifferenz ist:

$$\Phi_{FP} - \Phi_{FR} \propto \Delta T \quad (18)$$

$\Phi_{FP}$ = Wärmestrom der Probe

$\Phi_{FR}$ = Wärmestrom der Referenz

$\Delta T$ = Temperaturdifferenz.

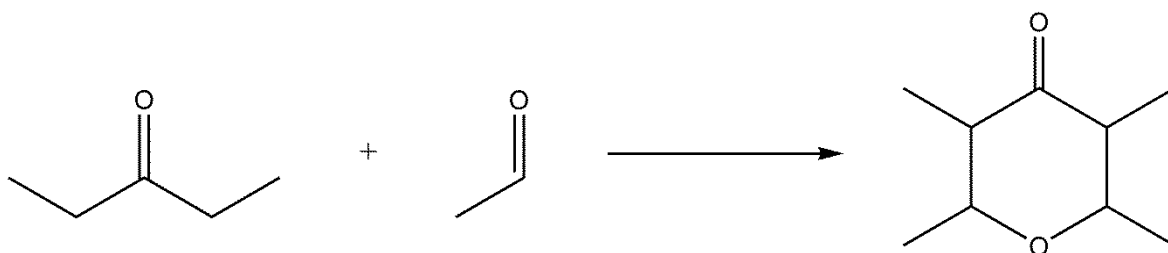
## 2) Dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie

Bei diesem auch power compensating DSC genannten Typ werden Probe und Referenztiegel in thermisch isolierte Öfen gebracht und diese so geregelt, dass auf beiden Seiten stets die gleiche Temperatur herrscht. Die dafür notwendige elektrische Leistung wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet.

Es gibt inzwischen ebenfalls Möglichkeiten, eine Probe während der DSC-Messung auch noch gravimetrisch zu untersuchen. Diese Kombination nennt man DSC-TG. Dabei wird neben dem DSC-Signal noch der Massenverlust mit aufgezeichnet. Zusätzlich können die dabei abgegebenen Gase noch mittels Infrarot-Spektroskopie oder Massenspektrometrie analysiert werden.<sup>[179,180]</sup>

## 6.4 Präparative Arbeiten

### 6.4.1 Synthese von Pentamethylcyclopentadien Cp\*H

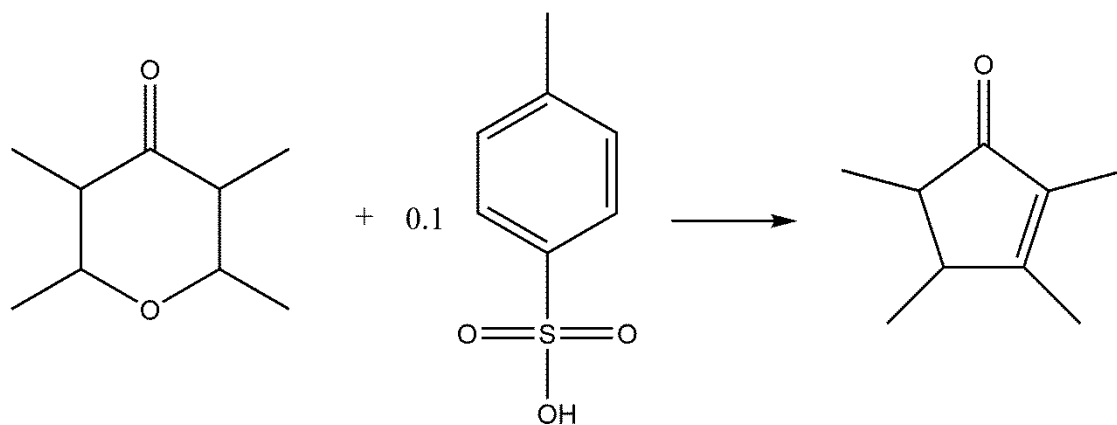


#### Ansatz:

Methanol	1 L (24.66 mol)
KOH	120 g (2.14 mol)
LiCl	16 g (0.38 mol)
3-Pentanon	636 mL (6.00 mol)
Acetaldehyd	1 L (17.78 mol)

In einem 4 L-Dreihalskolben werden Methanol, KOH und LiCl über Nacht gerührt. Anschließend wird Diethylketon zugefügt und 30 Minuten gerührt. Über einen mit Trockeneis/Aceton gekühlten Tropftrichter wird anschließend das Acetaldehyd langsam unter Eisbadkühlung zugetropft und über Nacht gerührt. Die rote ölige Reaktionsmischung wird mit HCl neutralisiert und 3 Mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und bei 20 mbar destilliert. Als Produkt erhält man eine gelbe ölige Flüssigkeit, die zwischen 130 °C und 160 °C destilliert wird.

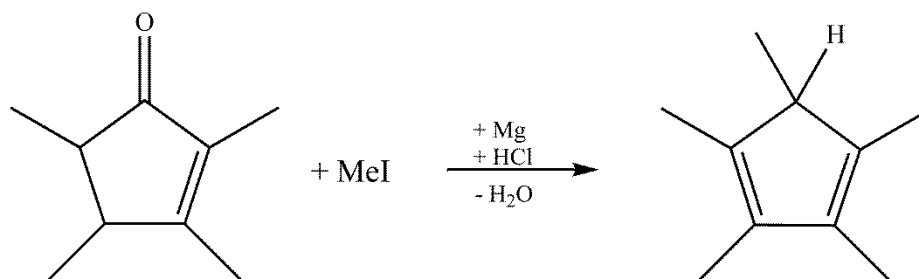
**Ausbeute:** 530.56 g (56.68 %)

**Ansatz:**

1. Stufe	530.56 g (3.68 mol)
p-Toluolsulfonsäure	63.37 g (0.368 mol)
Benzol	300 mL

Die gesamte Ausbeute der ersten Stufe wird mit p-Toluolsulfonsäure und Benzol auf 100 °C erhitzt und über einen Wasserabscheider werden ca. 61 mL Wasser abgeschieden. Die Reaktionsmischung wird mit gesättigter NaCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und mit Wasser extrahiert. Darauf wird die schwarz-braune organische Phase 3 Mal mit Wasser gewaschen. Anschließend wird über eine 30 cm Vigreuxkolonne und eine Destillationsbrücke bei 110 °C bei 20 mbar destilliert. Als Produkt erhält man eine gelbe ölige Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 290.54 g (57.2 %)

**Ansatz:**

2. Stufe	290.54 g (2.10 mol)
Mg	51.03 g (2.10 mol)
MeI	297.99 mL (2.10 mol)

Mg wird vorgelegt und es werden etwa 250 mL Ether hinzugegeben. Über einen Tropftrichter wird MeI/Et<sub>2</sub>O hinzugegropft. Anschließend werden noch ca. 400 mL Ether hinzugegeben und bis zum nächsten Tag gerührt. Unter Eiskühlung wird die in Ether gelöste 2. Stufe hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Es resultiert eine graue Suspension, die vorsichtig auf 2 L Eis gegeben wird, dabei färbt sich diese gelb. Anschließend werden ca. 250 mL konz. HCl hinzugegeben, dabei wird die organische Phase rot, und die hellgelbe wässrige Phase 4 x mit Ether extrahiert. Der Ether wird bei Normaldruck abdestilliert und anschließend aus einem 1 L-Kolben mit einer Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. Das Produkt wird bei einem Druck von 20 mbar bei 55 °C Kopftemperatur erhalten.

**Ausbeute:** 123.8 g (43.3 %)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C): δ= 0.99 (d, 6 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1.72 (d, 6 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 2.52 (m, 3 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)).



**6.4.2 Synthese von Kaliumpentamethylcyclopentadienyl  $\text{Cp}^*\text{K}$** **Ansatz:**

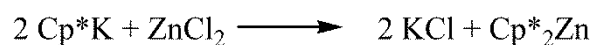
$\text{Cp}^*\text{H}$  20.00 g (0.15 mol)

K 5.23 g (0.13 mol)

In einen Dreihalskolben werden THF und Kalium gegeben. Anschließend wird das Kalium bei 65 °C unter Refluxieren geschmolzen. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird über eine Spritze  $\text{Cp}^*\text{H}$  hinzuge tropft. Es wird über Nacht refluxiert. Der entstandene weiße Niederschlag wird über eine Fritte filtriert und drei Mal mit Pentan gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wird 24 h im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 20.43 g (71.68 %)

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 25 °C):  $\delta = 1.94$  (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

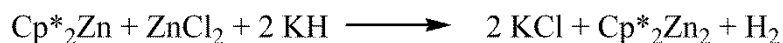
**6.4.3 Synthese von Zinkocen  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  (2)****Ansatz:**

$\text{Cp}^*\text{K}$	10.00 g (0.06 mol)
$\text{ZnCl}_2$	3.95 g (0.03 mol)

In einem Seithahnkolben werden  $\text{Cp}^*\text{K}$  und wasserfreies  $\text{ZnCl}_2$  in THF gegeben. Es wird über Nacht gerührt. Die gelbe Suspension wird über Celite über eine Fritte filtriert. Das THF wird im Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Pentan suspendiert und anschließend filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der resultierende gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 7.98 g (79.4%)

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 1.87$  (s, 30 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**6.4.4 Synthese von Dizinkocen  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  (1)****Ansatz:**

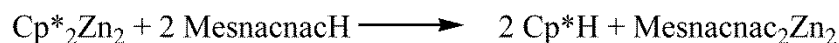
$\text{Cp}^*_2\text{Zn}$	3.00 g (9.00 mmol)
KH	0.72 g (17.60 mmol)
$\text{ZnCl}_2$	1.20 g (9.00 mmol)

In einen Seithalskolben werden  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$ , KH,  $\text{ZnCl}_2$  und THF gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine graue Suspension entsteht. Das THF wird anschließend unter Eiskühlung im Vakuum abgezogen und der Feststoff wird mit Pentan suspendiert. Es wird 1 h unter Eiskühlung gerührt, über eine Fritte mit Celite zügig filtriert und unter Eiskühlung auf ca. 50 mL eingengt. Das Reaktionsgemisch wird in eine Wippe überführt, auf ca. 30 mL eingengt und über Nacht bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die Lösung über den resultierenden Kristallen wird abdekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Es resultiert ein weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 1.65 g (46 %)

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.02$  (s, 30 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

#### 6.4.5 Synthese von *Mesnacnac*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> (6)



##### Ansatz:

Cp* <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	0.6 g (1.5 mmol)
MesnacnacH	1.0 g (3.0 mmol)

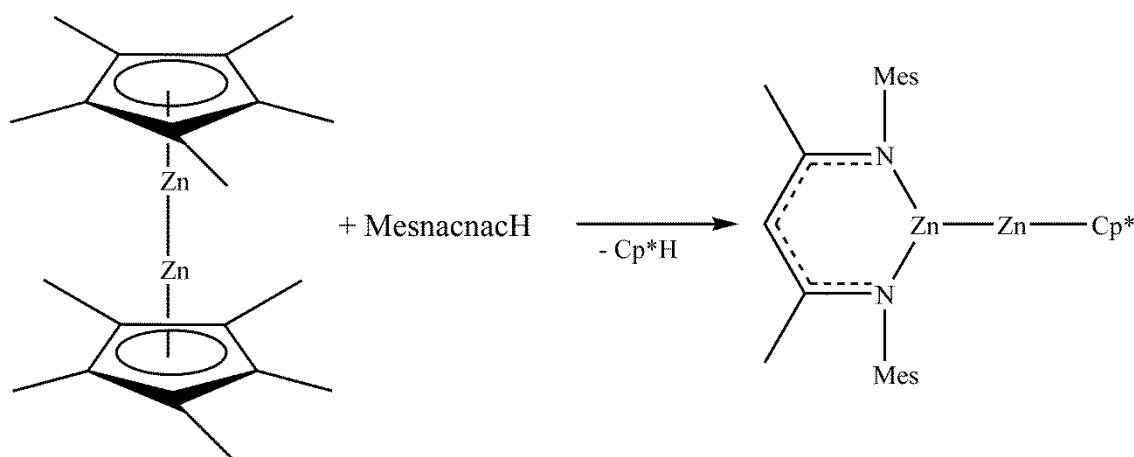
Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> und MesnacnacH werden unter Eiskühlung in Hexan gelöst und für 3 h gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 4 °C gerührt. Anschließend wird der weiße Feststoff über eine Fritte filtriert und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.78 g (65.3 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ= 1.54 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.84 (s, 12 H, *o*-CCH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6 H, *p*-CCH<sub>3</sub>), 4.85 (s, 1 H, CH), 6.88 (s, 4 H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ= 19.23 (*o*-CH<sub>3</sub>), 21.16 (*p*-CH<sub>3</sub>), 22.61 (CCH<sub>3</sub>), 95.45 (γ-C), 129.11 (*m*-Ar), 131.38 (*o*-Ar), 132.84 (*p*-Ar), 146.71 (*i*-Ar), 164.82 (β-C).

#### 6.4.6 Synthese von MesnacnacZn-ZnCp\* (8)



MesnacnacH 0.08 g (0.25 mmol)

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  0.1 g (0.25 mmol)

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  wird unter Eiskühlung in Hexan gelöst und eine MesnacnacH/Hexan-Lösung hinzugegot. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und es resultiert ein öliger Feststoff der mit Pentan gewaschen wird. Dadurch wird ein weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 0.12 g (80 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$ = 1.60 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.92 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2.08 (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 4.93 (s, 1 H, *CH*), 6.84 (s, 4 H, *Ar-H*).

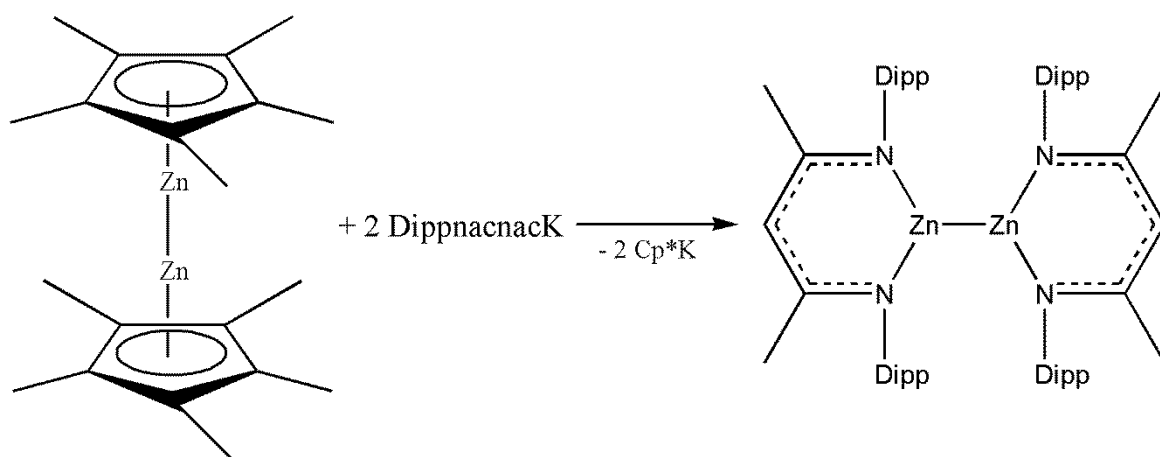
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$ = 10.8 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 18.54 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.72 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 22.27 ( $\text{CCH}_3$ ), 94.63 ( $\gamma$ -C), 108.6 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 129.24 (*m-Ar*), 131.66 (*o-Ar*), 132.74 (*p-Ar*), 145.57 (*i-Ar*), 165.46 ( $\beta$ -C).

**IR:**  $\nu$ = 3057, 2991, 2953, 2907, 2852, 1537, 1513, 1489, 1449, 1361, 1256, 1199, 1147, 1088, 1015, 956, 855, 802, 759, 739, 684, 567, 498, 462, 388  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 167 °C (decomp.).

**Elementaranalyse:** berechn. C 66.22, H 7.36, N 4.68; gef. C 66.3, H 7.38, N 4.71.

### 6.4.7 Synthese von $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$



#### Ansatz:

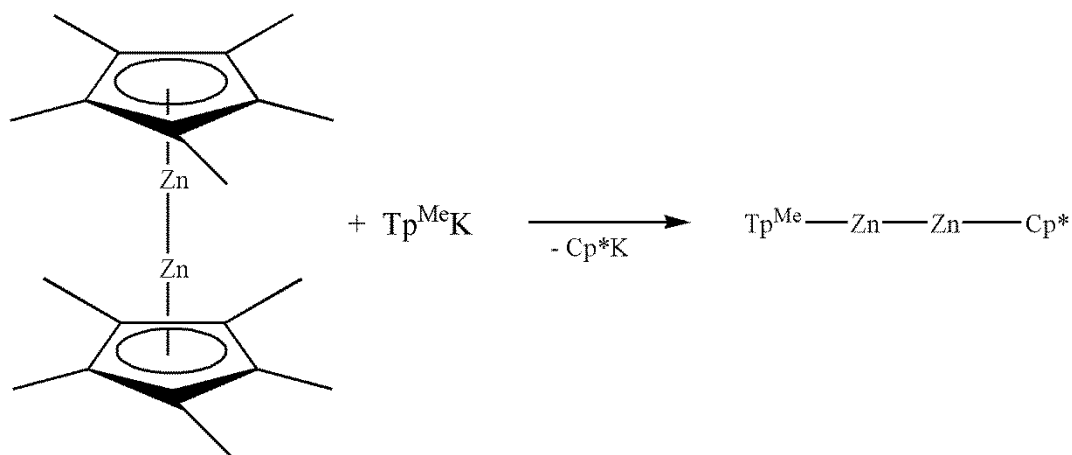
$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$	0.2 g (0.5 mmol)
DippnacnacK	0.45 g (1 mmol)

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  und DippnacnacK werden unter Eiskühlung in Toluol gelöst bzw. suspendiert. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat trockengezogen. Es resultiert ein weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 0.39 g (81 %)

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 0.76 (d, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.06 (d, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19 (d, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.24 (d, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.58 (s, 12 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.99 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.44 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.84 (s, 2 H, CH), 7.03-7.18 (m, 12 H,  $\text{Ar}_\text{H}$ ).

### 6.4.8 Synthese von $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Zn-ZnCp}^*$ (9)



#### Ansatz:

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$	0.1 g (0.25 mmol)
$\text{Tp}^{\text{Me}}\text{K}$	0.16 g (0.25 mmol)

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  wird unter Eiskühlung in THF gelöst. Daraufhin wird eine  $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{K}/\text{THF}$ -Lösung hinzugegotropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat trockengezogen. Es resultiert ein weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 0.15 g (69.4 %)

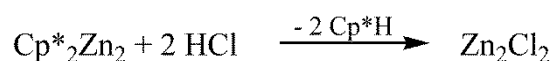
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$ = 2.11 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2.22 (s, 9 H,  $\text{BNN}=\text{CCH}_3$ ), 2.32 (s, 9 H,  $\text{BNCCH}_3$ ), 5.66 (s, 3 H,  $\text{CCH}=\text{C}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 25 °C):  $\delta$ = 10.1 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 13.1 ( $\text{CH}_3$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 105.4 ( $\text{CC}(\text{H})\text{C}$ ), 108.3 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 139.8 ( $\text{CC}(\text{H})\text{C}$ ), 148.4 ( $\text{CC}(\text{H})\text{C}$ ).

**IR:**  $\nu$ = 3043, 2958, 2912, 2510, 1534, 1455, 1421, 1390, 1347, 1254, 1191, 1186, 1061, 1017, 843, 784, 689, 647, 563, 460, 391  $\text{cm}^{-1}$

**Schmelzpunkt:** 274 °C (decomp.).

**Elementaranalyse:** berechn. C 53.39, H 6.58, N 14.95; gef. C 53.4, H 6.60, N 14.96.

**6.4.9 Synthese von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$** **Ansatz:**

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$	0.1 g (0.25 mmol)
HCl (2 M in $\text{Et}_2\text{O}$ )	0.25 mL (0.5 mmol)

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  wird unter Eiskühlung in Pentan gelöst. Anschließend wird die Lösung auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und über eine Spritze etherische HCl hinzuge tropft. Es entsteht sofort ein gelber Niederschlag. Die Suspension wird unter Rühren vorsichtig auf  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wird über eine Fritte filtriert und zwei Mal mit Pentan gewaschen. Der resultierende gelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.04 g (79.30 %).

**Schmelzpunkt:**  $147\text{ }^\circ\text{C}$  (decomp.).



**6.4.10 Reaktion von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  mit  $^t\text{Bu}$ -Pyridin****Ansatz:**

$\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  0.1 g (0.5 mmol)

$^t\text{Bu-Pyridin}$  0.14 g (1 mmol)

$\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur suspendiert. Anschließend wird  $^t\text{Bu-Pyridin}$  über eine Spritze hinzu getropft. Das  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  löst sich nach etwa 1.5 h und es resultiert eine weiße klare Lösung. Es wird über Nacht gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und es resultiert eine gelbliche ölige Substanz, die mit Pentan gewaschen wird. Daraufhin resultiert ein gelblicher Feststoff.

**Ausbeute:** 0.21 g (91.5 %).

**Schmelzpunkt:** 283 °C (decomp.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$ = 0.88 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.73 (d, 2 H,  $\text{C}(\text{CH})_2$ ), 8.66 (d, 2 H,  $\text{N}(\text{CH})_2$ ).

**Raman:**  $\nu$ = 109, 158, 186, 299, 339, 487, 626, 667, 731, 843, 937, 1030, 1075, 1128, 1205, 1228, 1269, 1329, 1446, 1617, 2907, 2969, 3071  $\text{cm}^{-1}$ .

**6.4.11 Synthese von  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{dmap})_2$  (10)****Ansatz:**

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$	0.1 g (0.25 mmol)
$[\text{Hdmap}]\text{Cl}$	0.08 g (0.5 mmol)

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  wird bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  in THF gelöst.  $[\text{Hdmap}]\text{Cl}$  wird bei Raumtemperatur in THF gelöst. Anschließend werden die beiden Lösungen bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  vereinigt und 5 h gerührt. Es resultiert eine weiße Suspension, die über eine Fritte filtriert wird. Der resultierende weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Zur Untersuchung der Kristallstruktur wurde die laserinduzierte Kristallisation angewandt.

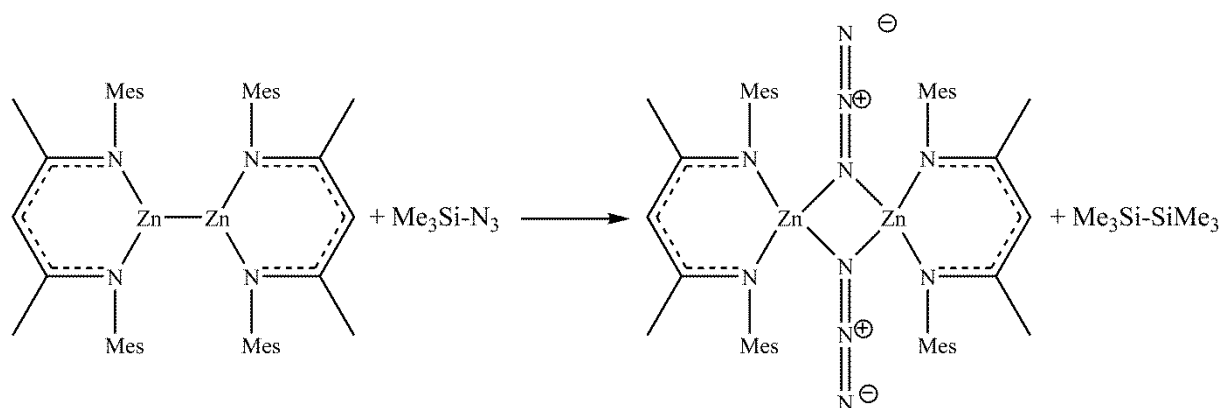
**Ausbeute:** 0.09 g (92.2 %)

**Schmelzpunkt:**  $298\text{ }^\circ\text{C}$  (decomp.).

**Raman:**  $\nu = 84, 110, 172, 192, 283, 417, 473, 661, 762, 948, 1016, 1071, 1229, 1287, 1418, 1445, 1540, 1616, 2817, 2857, 2928, 3071, 3085\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.4.12 Synthese von $[MesnacnacZnN_3]_2$

#### Methode A:



#### Ansatz:

Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	0.025 g (0.03 mmol)
Me <sub>3</sub> Si-N <sub>3</sub>	0.007 g (0.06 mmol)

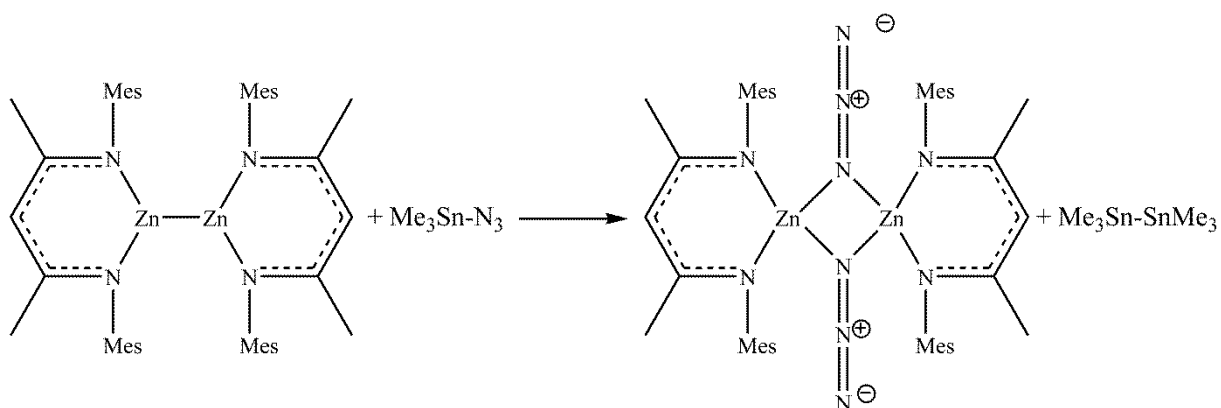
Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> werden in einem Young-NMR-Röhrchen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub> gelöst und anschließend über Nacht in einem Ultraschallbad gelagert. Es resultiert eine klare Lösung, von der ohne weitere Aufarbeitung ein NMR gemessen wurde.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/ CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = 0.04 (s, 18 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 12 H, o-CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6 H, p-CH<sub>3</sub>), 4.71 (s, 1 H, CH), 6.74 (s, 4 H, Ar-H).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/ CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = - 22 (Si-Si) ppm.

### 6.4.13 Synthese von $[MesnacnacZnN_3]_2$

#### Methode B:



#### Ansatz:

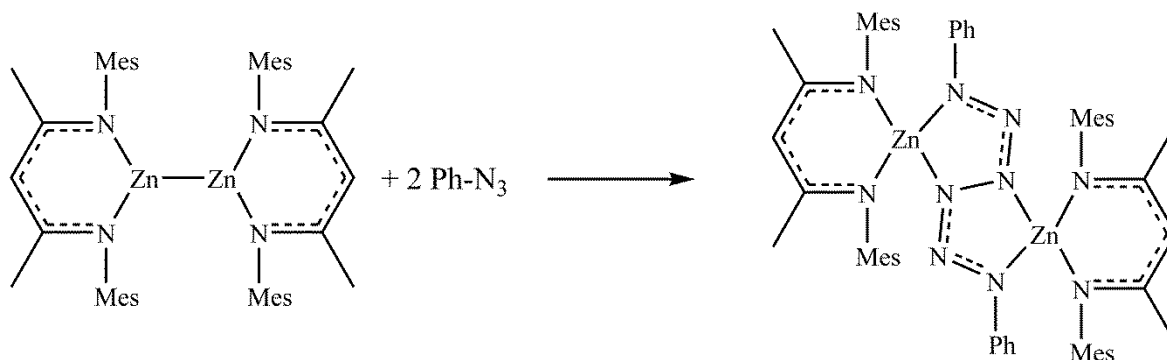
Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> 0.025 g (0.03 mmol)

Me<sub>3</sub>Sn-N<sub>3</sub> 0.013g (0.06 mmol)

Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SnN<sub>3</sub> werden in einem Young-NMR-Röhrchen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub> gelöst und anschließend über Nacht in einem Ultraschallbad gelagert. Es resultiert eine klare Lösung, von der ohne weitere Aufarbeitung ein NMR gemessen wurde.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/ CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ= 0.39 (s, 18 H, SnCH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 12 H, o-CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6 H, p-CH<sub>3</sub>), 4.71 (s, 1 H, CH), 6.74 (s, 4 H, Ar-H).

#### 6.4.14 Synthese von $(\text{MesnacnacZn})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})$ (12)



##### Ansatz:

Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	0.08 g (0.1 mmol)
Ph-N <sub>3</sub>	0.03 g (0.2 mmol)

Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> wird in 15 mL eines Hexan/Toluol-Gemisches gelöst und Ph-N<sub>3</sub> wird vorsichtig hinzugegeben. Die resultierende rote Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene orangene Feststoff wird abfiltriert. Kristalle zur Strukturanalyse wurden aus einer Fluorbenzol-Lösung bei +4 °C erhalten.

**Ausbeute:** 0.09 g (88 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.63 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 12 H, *p*-CCH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 12 H, *o*-CCH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 12 H, *o*-CCH<sub>3</sub>), 4.89 (s, 2 H, CH), 6.61 (s, 4 H, Mes-*H*), 6.67 (s, 4 H, Mes-*H*), 6.89 (m, 4 H, Ph-*m-H*), 7.02 (m, 4 H, Ph-*p-H*), 7.45 (m, 4 H, Ph-*o-H*).

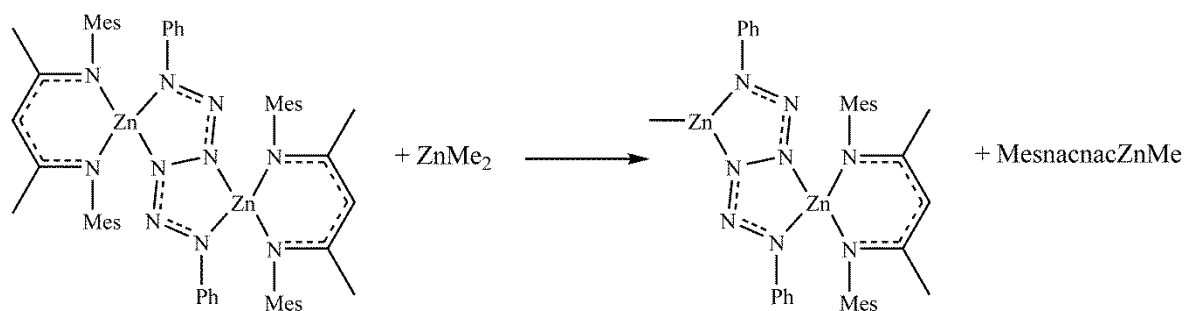
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 18.77 (*o*-CH<sub>3</sub>), 21.36 (*p*-CH<sub>3</sub>), 23.31 (CCH<sub>3</sub>), 94.45 (*γ*-C), 120.20 (*p*-Ph), 124.41 (*m*-Ph), 129.38 (*m*-Ar), 131.75 (*o*-Ar), 132.17 (*p*-Ar), 133.44 (*o*-Ph), 144.78 (*i*-Ar), 149.55 (*i*-Ph), 168.58 (β-C).

**IR:** ν = 3067, 2998, 2962, 2914, 2854, 1592, 1550, 1515, 1483, 1452, 1394, 1348, 1322, 1300, 1258, 1197, 1147, 1018, 953, 855, 804, 751, 726, 687, 632, 596, 567, 520, 504, 463, 388 cm<sup>-1</sup>.

**Schmelzpunkt:** 239 °C (decomp.).

**Elementaranalyse:** berechn. C 67.90, H 6.45, N 12.37; gef. C 65.60, H 6.72, N 10.6.

#### 6.4.15 Synthese von $(\text{MesnacnacZn})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{ZnMe})$



#### Ansatz:

$(\text{MesnacnacZn})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})$	0.06 g (0.06 mmol)
$\text{ZnMe}_2$ (1.2 M in Toluol)	0.05 mL (0.06 mmol)

Der Hexazen-Komplex wird bei Raumtemperatur in Fluorbenzol gelöst. Daraufhin wird vorsichtig  $\text{ZnMe}_2$  hinzu getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der resultierende orangene Feststoff wird in Toluol aufgenommen, 2 h Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine Fritte filtriert. Der Filterkuchen wird im Vakuum getrocknet. Es resultiert ein orangener Feststoff.

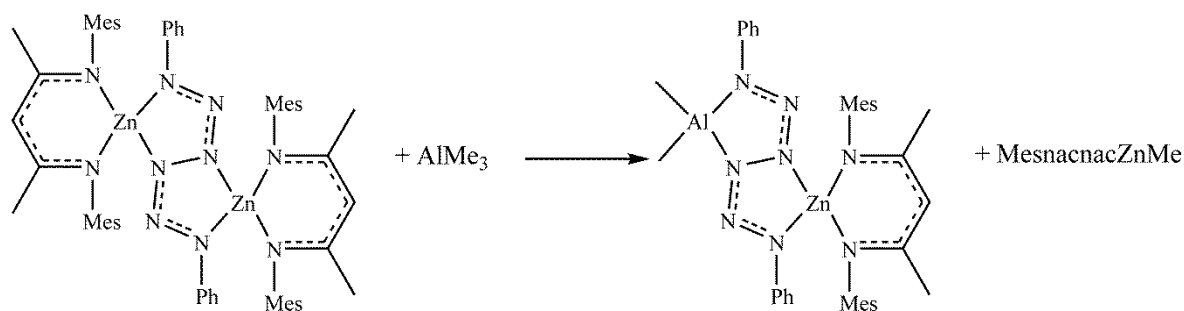
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$ = -0.37 (s, 3 H,  $\text{Zn-CH}_3$ ), 1.69 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.83 (s, 6 H,  $p\text{-CCH}_3$ ), 2.05 (s, 6 H,  $o\text{-CCH}_3$ ), 2.53 (s, 6 H,  $o\text{-CCH}_3$ ), 5.01 (s, 1 H, C-H), 6.56 (s, 2 H, Mes-H), 6.67 (s, 2 H, Mes-H), 6.88 (m, 1 H, Ph- $p$ -H), 7.54 (m, 2 H, Ph- $m$ -H), 7.83 (m, 2 H, Ph- $o$ -H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$ = 18.85 ( $o\text{-CH}_3$ ), 20.63 ( $p\text{-CH}_3$ ), 23.10 ( $\text{CCH}_3$ ), 94.18 ( $\gamma\text{-C}$ ), 119.57 ( $p\text{-Ph}$ ), 124.89 ( $m\text{-Ph}$ ), 129.92 ( $m\text{-Ar}$ ), 131.75 ( $o\text{-Ar}$ ), 131.81 ( $p\text{-Ar}$ ), 134.39 ( $o\text{-Ph}$ ), 144.72 ( $i\text{-Ar}$ ), 149.01 ( $i\text{-Ph}$ ), 168.59 ( $\beta\text{-C}$ ).

**IR:**  $\nu$ = 2962, 2913, 1551, 1519, 1452, 1397, 1353, 1324, 1258, 1200, 1147, 1086, 1012, 949, 859, 793, 761, 725, 691, 631, 567, 502, 462, 389  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 204 °C.

#### 6.4.16 Synthese von $(\text{MesnacnacZn})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})(\text{AlMe}_2)$



#### Ansatz:

$(\text{MesnacnacZn})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})$  0.11 g (0.11 mmol)

$\text{AlMe}_3$  11.50  $\mu\text{L}$  (0.11 mmol)

Der Hexazen-Komplex wird bei Raumtemperatur in Fluorbenzol gelöst und auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  herunter gekühlt. Daraufhin wird vorsichtig  $\text{AlMe}_3$  hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und es resultiert ein gelblicher Feststoff.

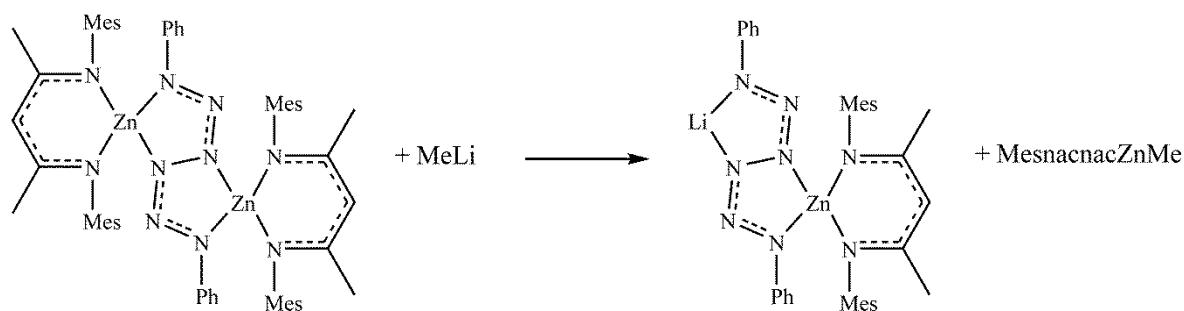
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.51$  (s, 6 H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.10 (s, 6 H,  $p\text{-CCH}_3$ ), 2.24 (s, 12 H,  $o\text{-CCH}_3$ ), 4.86 (s, 1 H, C-H), 6.77 (s, 4 H, Mes-H), 6.89 (m, 1 H, Ph- $p$ -H), 7.02 (m, 2 H, Ph- $m$ -H), 7.46 (m, 2 H, Ph- $o$ -H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -10.31$  ( $\text{Al-Me}_2$ ), 18.33 ( $o\text{-CH}_3$ ), 20.35 ( $p\text{-CH}_3$ ), 22.31 ( $\text{CCH}_3$ ), 93.87 ( $\gamma\text{-C}$ ), 120.57 ( $p\text{-Ph}$ ), 126.05 ( $m\text{-Ph}$ ), 129.13 ( $m\text{-Ar}$ ), 130.50 ( $o\text{-Ar}$ ), 130.88 ( $p\text{-Ar}$ ), 130.99 ( $o\text{-Ph}$ ), 145.10 ( $i\text{-Ar}$ ), 146.09 ( $i\text{-Ph}$ ), 166.77 ( $\beta\text{-C}$ ).

**IR:**  $\nu = 2962, 2914, 1594, 1554, 1519, 1485, 1453, 1397, 1344, 1257, 1197, 1087, 1012, 946, 859, 793, 755, 719, 690, 634, 495, 455, 392\text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:**  $198\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 6.4.17 Synthese von $(\text{MesnacnacZn})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})\text{Li}$



#### Ansatz:

$(\text{MesnacnacZn})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})$	0.09 g (0.09 mmol)
MeLi (1.6 M in Et <sub>2</sub> O)	0.55 mL (0.09 mmol)

Der Hexazen-Komplex wird bei Raumtemperatur in Toluol gelöst und anschließend auf -40 °C hinunter gekühlt. Daraufhin wird vorsichtig MeLi hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es resultiert eine orangene Suspension, die über eine Fritte filtriert wird. Es resultiert ein orangener Feststoff der im Vakuum getrocknet wird.

**Ausbeute:** 0.043 g (74.3 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): (MesnacnacZnMe): δ = -0.61 (s, 3 H, Zn-CH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 12 H, *o*-CCH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6 H, *p*-CCH<sub>3</sub>), 4.97 (s, 1 H, C-H), 6.81 (s, 4 H, Mes-H).

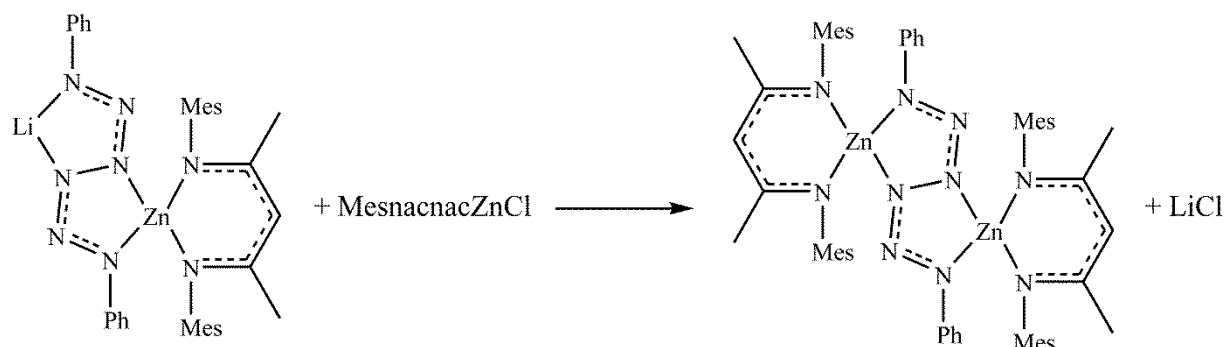
**IR:** ν = 2962, 2913, 1605, 1549, 1516, 1452, 1395, 1351, 1323, 1258, 1199, 1085, 1012, 973, 858, 793, 758, 723, 693, 633, 491, 452, 390 cm<sup>-1</sup>.

**Schmelzpunkt:** 273 °C.

**Elementaranalyse:** berechn. C 65.32, H 6.07, N 17.42; gef. C 65.1, H 6.11, N 17.49.



### 6.4.18 Reaktion von $(\text{MesnacnacZn})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})\text{Li}$ + $\text{MesnacnacZnCl}$



#### Ansatz:

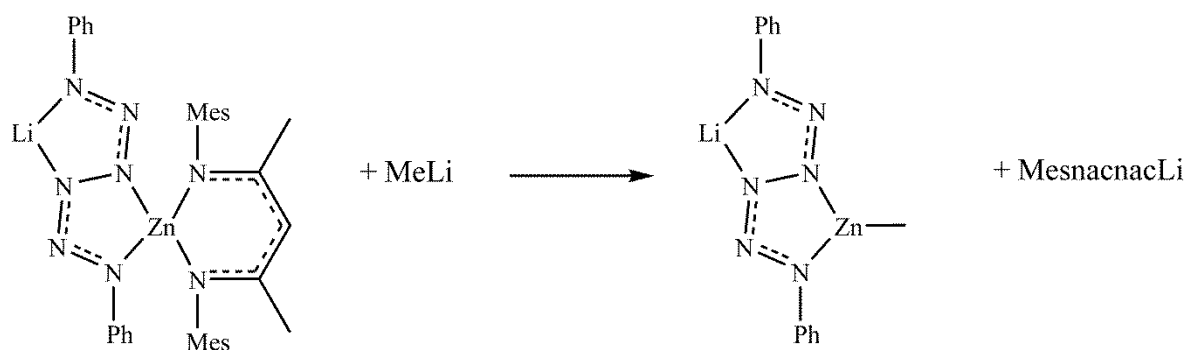
$(\text{MesnacnacZn})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})\text{Li}$	0.05 g (0.078 mmol)
$\text{MesnacnacZnCl}$	0.03 g (0.078 mmol)

Der Li-Hexazen-Komplex und MesnacnacZnCl werden bei Raumtemperatur in einem Young-NMR-Röhrchen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  suspendiert/gelöst. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Es resultiert ein weißer Niederschlag. Daraufhin wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR des Reaktionsgemisches gemessen.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.63 (s, 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.95 (s, 12 H,  $p\text{-CCH}_3$ ), 2.16 (s, 12 H,  $o\text{-CCH}_3$ ), 2.17 (s, 12 H,  $o\text{-CCH}_3$ ), 4.89 (s, 2 H, CH), 6.61 (s, 4 H, Mes-H), 6.67 (s, 4 H, Mes-H), 6.89 (m, 4 H, Ph- $m$ -H), 7.02 (m, 4 H, Ph- $p$ -H), 7.45 (m, 4 H, Ph- $o$ -H).

### 6.4.19 Synthese von $(\text{MeZn})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})\text{Li}$

#### Methode A:



#### Ansatz:

$(\text{MesnacnacZn})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})\text{Li}$	0.029 g (0.047 mmol)
$\text{MeLi}$ (1.6 M in $\text{Et}_2\text{O}$ )	0.029 mL (0.047 mmol)

Der Li-Hexazen-Komplex wird bei Raumtemperatur in Toluol suspendiert und anschließend auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  hinunter gekühlt. Daraufhin wird vorsichtig MeLi hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Es resultiert eine gelbe Suspension, die über eine Fritte filtriert wird. Es resultiert ein gelber Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

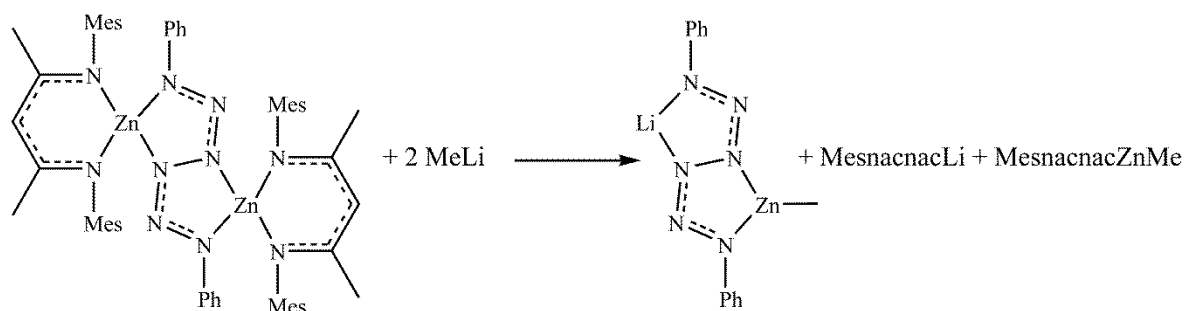
**Ausbeute:** 0.015 g (53 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ): (MesnacnacLi):  $\delta$  = 1.69 (s, 6 H, C- $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 12 H, *o*- $\text{CCH}_3$ ), 2.30 (s, 6 H, *p*- $\text{CCH}_3$ ), 4.79 (s, 1 H, C-*H*), 6.93 (s, 4 H, Mes-*H*).

**IR:**  $\nu$  = 2960, 1625, 1481, 1453, 1259, 1200, 1084, 1013, 981, 857, 792, 695, 582, 440  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:**  $326\text{ }^\circ\text{C}$  (decomp.).

**Elementaranalyse:** berechn. C 48.01, H 4.00, N 25.85; gef. C 48.1, H 4.03, N 25.91.

**Methode B:****Ansatz:**

(MesnacnacZn)<sub>2</sub>(μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-PhN<sub>6</sub>Ph) 0.09 g (0.09 mmol)

MeLi (1.6 M in Et<sub>2</sub>O) 0.11 μL (0.18 mmol)

Der Hexazen-Komplex wird bei Raumtemperatur in Toluol gelöst und anschließend auf -30 °C herunter gekühlt. Daraufhin wird vorsichtig MeLi hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Es resultiert eine gelbe Suspension, die über eine Fritte filtriert wird. Es resultiert ein gelber Feststoff der im Vakuum getrocknet wird.

**Ausbeute:** 0.023 g (78 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): (MesnacnacLi): δ= 1.69 (s, 6 H, C-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 12 H, *o*-CCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6 H, *p*-CCH<sub>3</sub>), 4.79 (s, 1 H, C-H), 6.93 (s, 4 H, Mes-H). MesnacnacZnMe: δ= -0.61 (s, 3 H, Zn-CH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 12 H, *o*-CCH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6 H, *p*-CCH<sub>3</sub>), 4.97 (s, 1 H, C-H), 6.81 (s, 4 H, Mes-H).

**IR:** ν= 2960, 1625, 1481, 1453, 1259, 1200, 1084, 1013, 981, 857, 792, 695, 582, 440 cm<sup>-1</sup>.

**Schmelzpunkt:** 326 °C (decomp.).

**Elementaranalyse:** berechn. C 48.01, H 4.00, N 25.85; gef. C 48.1, H 4.03, N 25.91.

**6.4.20 Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2 + \text{S}_8$** **Ansatz:**

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  0.10 g (0.25 mmol)

$\text{S}_8$  0.06 g (0.25 mmol)

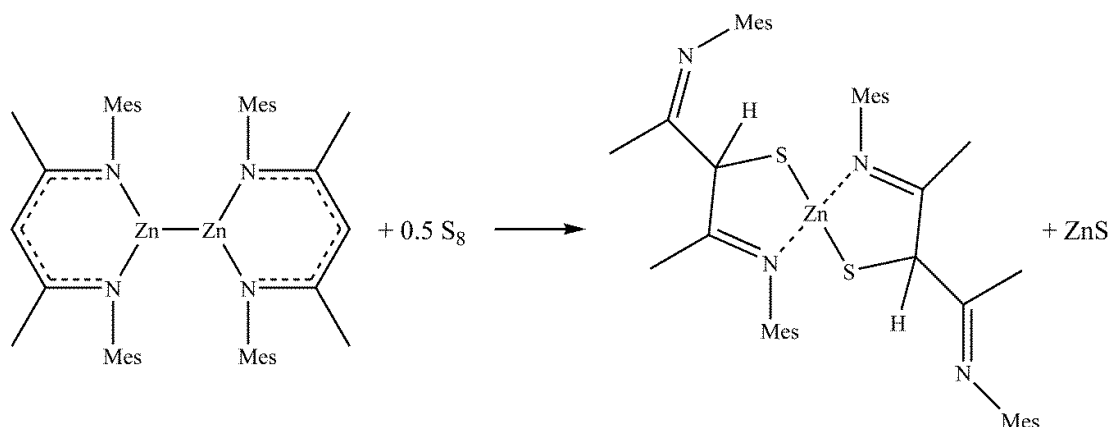
$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$  wird unter Eiskühlung und  $\text{S}_8$  bei Raumtemperatur in Toluol gelöst. Die Lösungen werden unter Eiskühlung vereinigt und über Nacht gerührt. Dabei fällt ein gelblicher Feststoff aus, der über eine Fritte filtriert und im Vakuum getrocknet wird. Von dem Filterkuchen wird ein EDX aufgenommen und von dem Filtrat ein NMR gemessen.

**Ausbeute:** 0.039 g (93 % an  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 1.87$  (s, 30 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**EDX:** Im Spektrum sind nur Signale von Zn und S in einem Verhältnis von 1:1 zu erkennen.

### 6.4.21 Synthese von $[MesnacnacS]_2Zn$ (13)



#### Ansatz:

$Mesnacnac_2Zn_2$	0.08 g (0.1 mmol)
$S_8$	0.012 g (0.05 mmol)

$Mesnacnac_2Zn_2$  wird in Toluol gelöst und eine  $S_8$ /Toluol-Lösung wird hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein orangener Feststoff aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird eingeeengt und der Kolben über Nacht bei +4 °C gelagert. Es resultieren farblose Kristalle, die durch Filtration isoliert werden konnten.

**Ausbeute:** 0.05 g (62.8 %).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.71 (s, 6 H,  $CCH_3$ ), 2.07 (s, 6 H,  $p-CH_3$ ), 2.15 (s, 12 H,  $o-CH_3$ ), 4.61 (s, 1 H,  $CH$ ), 6.72 (s, 2 H, Ar-H), 6.79 (s, 2 H, Ar-H).

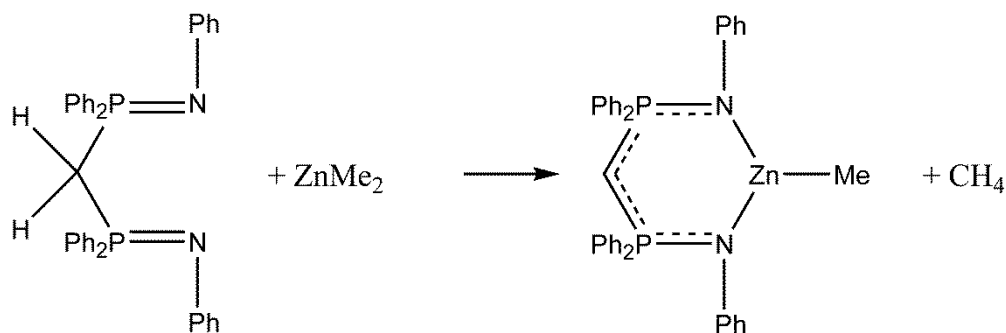
**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.5 ( $o-CH_3$ ), 20.3 ( $p-CH_3$ ), 20.8 ( $N=C-CH_3$ ), 20.9 ( $N=C-CH_3$ ), 108.3 (S-C), 115.3 ( $p-Ar$ ), 115.6 ( $p-Ar$ ), 128.9 ( $m-Ar$ ), 129.4 ( $m-Ar$ ), 132.0 ( $o-Ar$ ), 137.8 ( $o-Ar$ ), 141.0 (SC-C=N), 161.0 ( $ZnN=C$ ), 168.7 ( $i-Ar$ ), 169.9 ( $i-Ar$ ).

**IR:**  $\nu$  = 2963, 2914, 2857, 1636, 1551, 1477, 1437, 1404, 1359, 1260, 1214, 1174, 1147, 1095, 1013, 970, 853, 804, 790, 563, 553, 528, 496, 468  $cm^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 196 °C.

**Elementaranalyse:** berechn. C 69.4, H 7.29, N 7.04, S 8.05; gef. C 69.1, H 7.25, N 7.01, S 8.09.

#### 6.4.22 Synthese von $[CH(PPh_2N-Ph)_2]ZnMe$ (14)



##### Ansatz:

$CH_2(PPh_2=N-Ph)_2$	0.28 g (0.5 mmol)
$ZnMe_2$ (1.2 M in Tol)	0.415 mL (0.5 mmol)

$CH_2(PPh_2=N-Ph)_2$  wird in 2 mL Toluol gelöst. Anschließend wird  $ZnMe_2$  mit einer Spritze vorsichtig hinzugegeben. Dabei wird eine starke Gasentwicklung beobachtet. Die Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Dabei fallen farblose Kristalle aus.

**Ausbeute:** 0.25 g (81 %).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 0.39 (s, 3 H,  $Zn-CH_3$ ), 1.82 (t, 1 H,  $CH$ ), 6.69-7.63 (m, 30 H,  $Ph_H$ ).

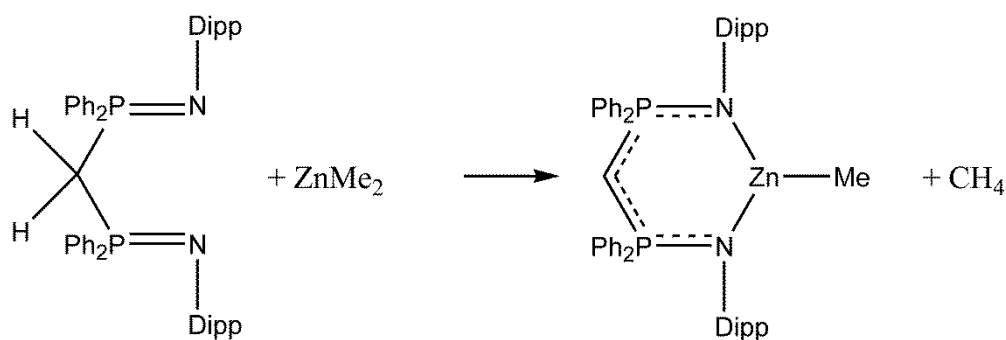
**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = -13.5 ( $Zn-CH_3$ ), 1.0 ( $C-H$ ), 118.9 ( $p-Ph_P$ ), 121.4 ( $p-Ph_N$ ), 129.0 ( $m-Ph_P$ ), 130.5 ( $m-Ph_N$ ), 131.9 ( $o-Ph_P$ ), 132.0 ( $o-Ph_N$ ), 132.1 ( $i-Ph_P$ ), 149.5 ( $i-Ph_N$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (300 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 23.77.

**IR:**  $\nu$ = 3049, 2927, 2823, 1589, 1480, 1434, 1289, 1266, 1174, 1106, 1075, 1031, 997, 955, 878, 805, 788, 749, 737, 687, 625, 606, 544, 519, 492, 465, 403  $cm^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 236 °C.

**Elementaranalyse:** berechn.. C 70.7, H 5.27, N 4.34; gef. C 70.5, H 5.26, N 4.33.

6.4.23 Synthese von  $[CH(PPh_2N-Dipp)_2]ZnMe$  (15)**Ansatz:**

$\text{CH}_2(\text{PPh}_2=\text{N-Dipp})_2$	0.35 g (0.5 mmol)
$\text{ZnMe}_2$ (1.2 M in Tol)	0.415 mL (0.5 mmol)

$\text{CH}_2(\text{PPh}_2=\text{N-Dipp})_2$  wird in 2 mL Toluol gelöst. Anschließend wird  $\text{ZnMe}_2$  mit einer Spritze vorsichtig hinzugegeben. Dabei wird eine starke Gasentwicklung beobachtet. Die Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Dabei fallen farblose Kristalle aus.

**Ausbeute:** 0.29 g (78 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta = -0.59$  (s, 3 H,  $\text{Zn-CH}_3$ ), 0.66 (d, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.41 (d, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.93 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.98 (m, 12 H,  $\text{Ph}_H$ ), 7.03 (m, 6 H,  $\text{Dipp}_H$ ), 7.59 (m, 8 H,  $\text{Ph}_H$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta = -12.3$  ( $\text{Zn-CH}_3$ ), 23.1 ( $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ), 29.2 (C-H), 124.2 ( $p\text{-Ph}_P$ ), 124.8 ( $p\text{-Ph}_N$ ), 130.7 ( $m\text{-Ph}_P$ ), 133.1 ( $m\text{-Ph}_N$ ), 135.8 ( $o\text{-Ph}_P$ ), 137.1 ( $o\text{-Ph}_N$ ), 143.7 ( $i\text{-Ph}_P$ ), 146.7 ( $i\text{-Ph}_N$ ).

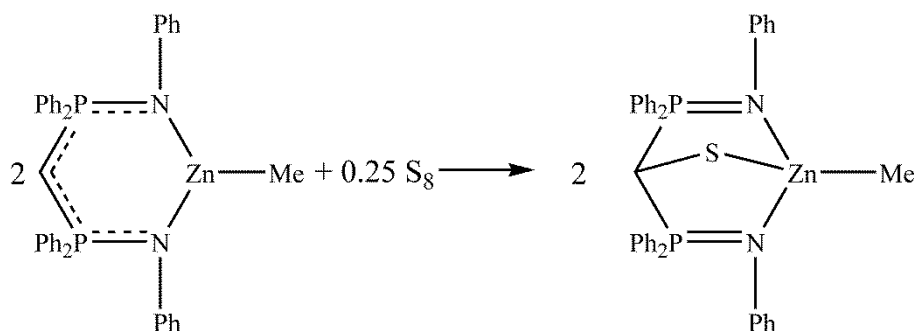
**$^{31}\text{P-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta = 29.42$ .

**IR:**  $\nu = 3049, 2955, 2864, 1587, 1459, 1431, 1380, 1341, 1315, 1243, 1186, 1156, 1098, 1042, 1009, 987, 963, 820, 803, 790, 733, 690, 598, 533, 514, 494, 383 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 297 °C.

**Elementaranalyse:** berechn.. C 72.9, H 8.26, N 3.40; gef. C 72.8, H 8.24, N 3.41.

#### 6.4.24 Reaktion von $[CH(PPh_2N-Ph)_2]ZnMe$ mit $S_8$



#### Ansatz:

$CH_2(PPh_2=N-Ph)_2$	0.1 g (0.15 mmol)
$S_8$	0.00475 g (0.01875 mmol)

$CH_2(PPh_2=N-Ph)_2$  wird in Toluol gelöst. Anschließend wird eine Toluol/ $S_8$ -Lösung mit einer Spritze hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

**Ausbeute:** 0.06 g (88 %).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 0.55 (s, 3 H,  $Zn-CH_3$ ), 4.13 (t, 1 H,  $CH$ ), 6.56-7.96 (m, 30 H,  $Ph_H$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 1.7 ( $Zn-CH_3$ ), 30.5 ( $C-H$ ), 115.7 ( $p-Ph_P$ ), 119.5 ( $p-Ph_N$ ), 122.2 ( $m-Ph_P$ ), 124.4 ( $m-Ph_N$ ), 130.4 ( $m-Ph_P$ ), 132.2 ( $m-Ph_N$ ), 132.3 ( $o-Ph_P$ ), 132.7 ( $o-Ph_N$ ), 132.8 ( $i-Ph_P$ ), 165.3 ( $i-Ph_N$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (300 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 51.14.

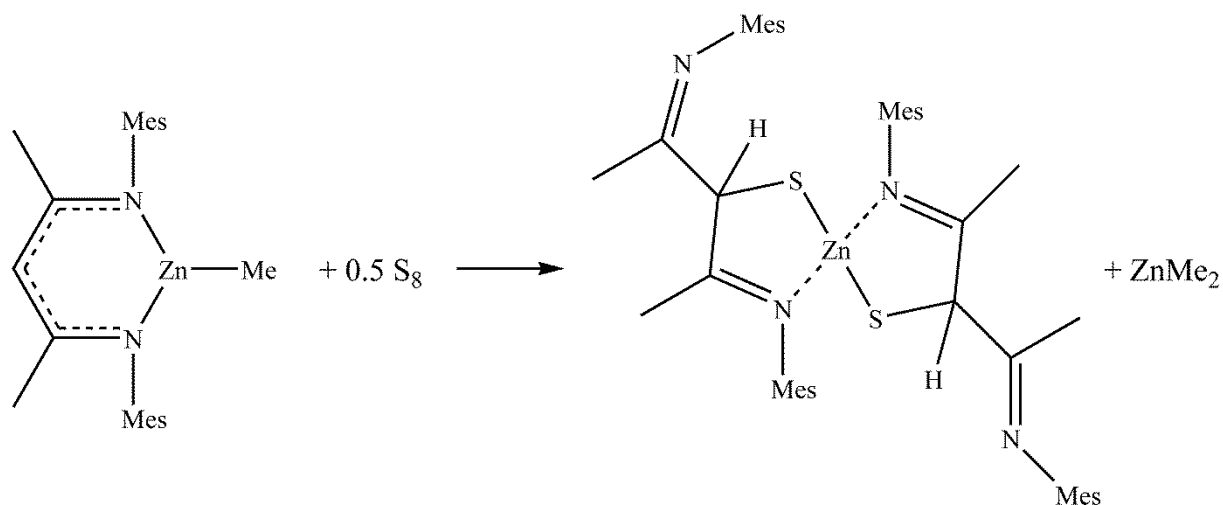
**IR:**  $\nu$  = 3075, 3048, 3027, 1591, 1556, 1483, 1436, 1352, 1286, 1268, 1220, 1183, 1150, 1099, 1036, 1012, 961, 912, 865, 798, 763, 737, 725, 686, 650, 595, 508, 490, 463, 422  $cm^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 234 °C.

**Elementaranalyse:** berechn.. C 67.4, H 5.02, N 4.13, S 4.73; gef. C 67.2, H 4.99, N 4.05, S 4.71.



#### 6.4.25 Reaktion von *MesnacnacZnMe* + $S_8$



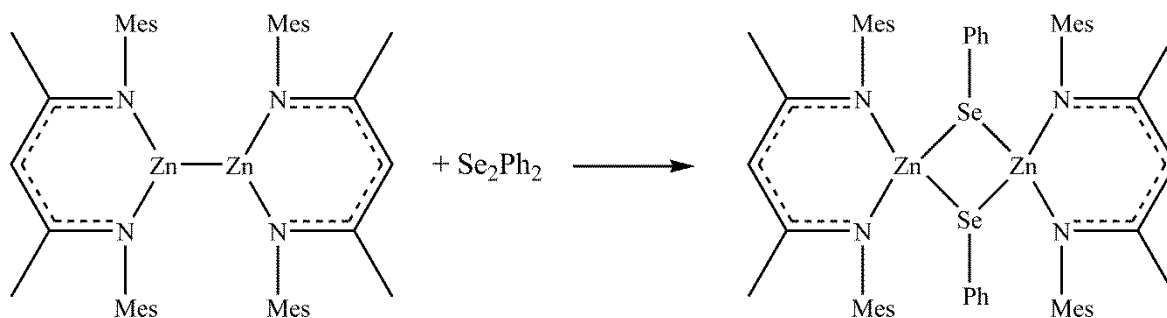
#### Ansatz:

MesnacnacZnMe	0.04 g (0.1 mmol)
$S_8$	0.012 g (0.05 mmol)

MesnacnacZnMe und  $S_8$  werden in einem Young-NMR-Röhrchen in  $C_6D_6$  gelöst. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gemischt.

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$  = -0.67 (s, 6 H,  $ZnMe_2$ ), 1.71 (s, 6 H,  $CCH_3$ ), 2.07 (s, 6 H,  $p-CH_3$ ), 2.15 (s, 12 H,  $o-CH_3$ ), 4.61 (s, 1 H,  $CH$ ), 6.72 (s, 2 H,  $Ar-H$ ), 6.79 (s, 2 H,  $Ar-H$ ).

#### 6.4.26 Synthese von $[MesnacnacZn-SePh]_2$ (16)



##### Ansatz:

Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	0.16 g (0.2 mmol)
Se <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>	0.06 g (0.2 mmol)

Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> wird in Fluorbenzol bei -35 °C gelöst. Eine Lösung von Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> in Fluorbenzol wird hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und es resultiert ein weißer Feststoff. Kristalle für die röntgenspektroskopische Analyse werden aus einer Fluorbenzol-Lösung bei 4 °C erhalten.

**Ausbeute:** 0.108 g (97.6 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.55 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 4.91 (s, 1 H, CH), 6.60 (m, 2 H, Ph-*o*-H), 6.68 (s, 4 H, Mes-H), 6.80 (m, 2 H, Ph-*m*-H), 6.88 (m, 1 H, Ph-*p*-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 18.98 (*o*-CH<sub>3</sub>), 21.26 (*p*-CH<sub>3</sub>), 23.01 (CCH<sub>3</sub>), 96.31 (γ-C), 124.45 (*p*-Ph), 129.30 (*m*-Ph), 130.00 (*m*-Ar), 131.33 (*o*-Ar), 132.31 (*o*-Ph), 134.78 (*p*-Ar), 136.23 (*i*-Ph), 144.62 (*i*-Ar), 168.99 (β-C).

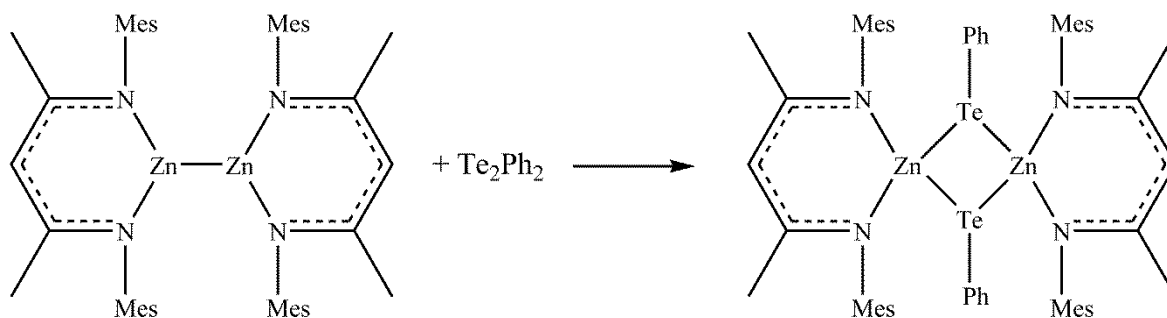
**<sup>77</sup>Se-NMR** (57 MHz, [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>], 20 °C): δ = -218 ppm.

**IR:** ν = 3054, 2961, 2913, 2854, 1547, 1517, 1473, 1450, 1435, 1372, 1259, 1198, 1147, 1092, 1071, 1018, 959, 857, 798, 767, 731, 689, 667, 628, 567, 500, 463, 388 cm<sup>-1</sup>.

**Schmelzpunkt:** 162 °C.

**Elementaranalyse:** berechn. C 62.82, H 6.13, N 5.05; gef. C 62.60, H 6.24, N 4.87.

### 6.4.27 Synthese von $[MesnacnacZn-TePh]_2$ (17)



#### Ansatz:

Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> 0.08 g (0.1 mmol)

Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> 0.05 g (0.1 mmol)

Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> und Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> werden in Fluorbenzol gelöst. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und es resultiert ein orangener Feststoff.

**Ausbeute:** 0.055 g (91 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>], 25 °C): δ= 1.55 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 4.94 (s, 1 H, CH), 6.53 (m, 2 H, Ph-*o*-H), 6.67 (s, 4 H, Mes-H), 6.86 (m, 2 H, Ph-*m*-H), 7.33 (m, 1 H, Ph-*p*-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>], 25 °C): δ= 18.44 (*o*-CH<sub>3</sub>), 20.62 (*p*-CH<sub>3</sub>), 22.39 (CCH<sub>3</sub>), 95.95 (γ-C), 124.70 (*p*-Ph), 129.16 (*m*-Ph), 129.36 (*m*-Ar), 130.63 (*o*-Ar), 134.18 (*o*-Ph), 137.53 (*p*-Ar), 140.90 (*i*-Ph), 144.04 (*i*-Ar), 168.12 (β-C).

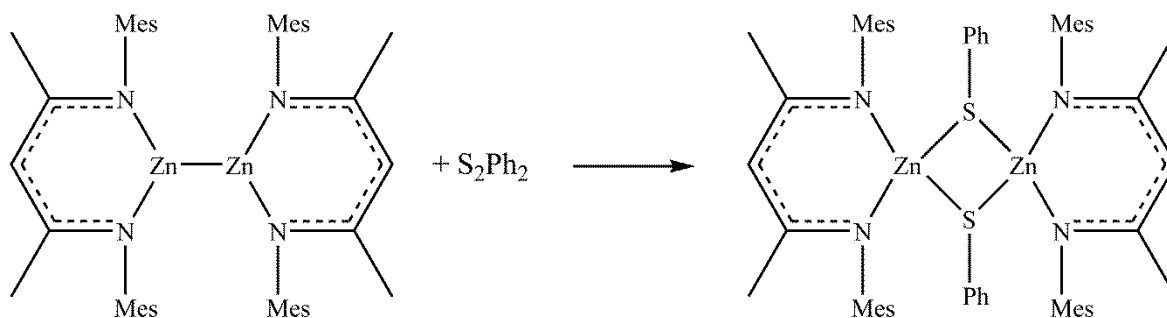
**<sup>125</sup>Te-NMR** (95 MHz, [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>], 25 °C): δ= 416 ppm.

**IR:** ν= 3062, 2963, 2909, 2851, 1548, 1522, 1471, 1447, 1430, 1372, 1259, 1202, 1148, 1090, 1060, 1014, 862, 799, 763, 753, 726, 691, 651, 568, 502, 454, 390 cm<sup>-1</sup>.

**Schmelzpunkt:** 198 °C.

**Elementaranalyse:** berechn. C 57.75, H 5.64, N 4.64; gef. C 55.60, H 5.71, N 4.04.

### 6.4.28 Synthese von $[MesnacnacZn-SPh]_2$ (18)



#### Ansatz:

Mesnacnac <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	0.08 g (0.1 mmol)
S <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>	0.02 g (0.1 mmol)

Mesnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> werden in Fluorbenzol gelöst. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und es resultiert ein weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 0.094 g (93 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>], 25 °C): δ= 1.54 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 4.87 (s, 1 H, CH), 6.69 (m, 4 H, Mes-*H*), 6.73 (m, 1 H, Ph-*p*-*H*), 6.77 (m, 2 H, Ph-*m*-*H*), 6.80 (m, 2 H, Ph-*o*-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>], 25 °C): δ= 18.52 (*o*-CH<sub>3</sub>), 20.86 (*p*-CH<sub>3</sub>), 22.71 (CCH<sub>3</sub>), 94.84 (*γ*-C), 123.53 (*p*-Ph), 128.32 (*m*-Ph), 129.21 (*m*-Ar), 131.38 (*o*-Ar), 131.82 (*o*-Ph), 132.80 (*p*-Ar), 133.38 (*i*-Ph), 144.48 (*i*-Ar), 167.99 (*β*-C).

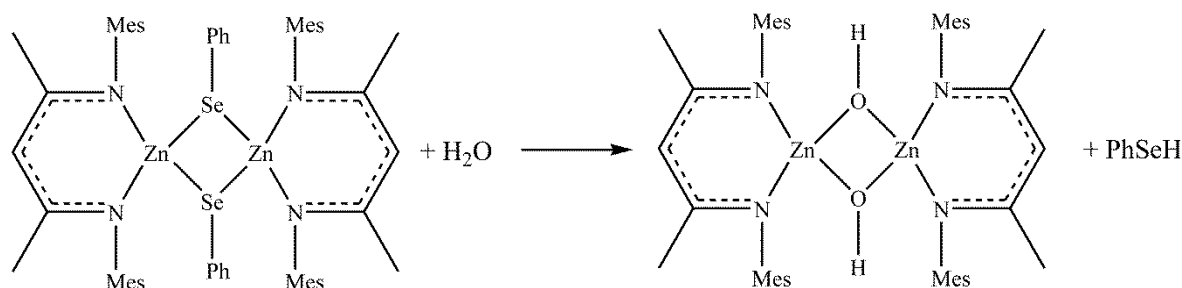
**IR:** ν= 3054, 2961, 2914, 2853, 1578, 1547, 1516, 1474, 1450, 1436, 1387, 1259, 1199, 1147, 1087, 1020, 858, 799, 766, 735, 688, 567, 501, 474, 426, 389 cm<sup>-1</sup>.

**Schmelzpunkt:** 126 °C.

**Elementaranalyse:** berechn. C 68.64, H 6.71, N 5.52, S 6.31; gef. C 68.6, H 6.73, N 5.51, S 6.29.

### 6.4.29 Synthese von $[MesnacnacZnOH]_2$ (19)

#### Methode A:



#### Ansatz:

$[MesnacnacZn-SePh]_2$  0.05 g (0.091 mmol)

$H_2O$  1.64  $\mu L$  (0.091 mmol)

$[MesnacnacZn-SePh]_2$  wird in Fluorbenzol gelöst und Wasser wird mittels einer Eppendorf-Pipette hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Kolben bei +4 °C über Nacht gelagert. Es resultieren farblose stäbchenförmige Kristalle, die durch Filtration isoliert werden.

**Ausbeute:** 0.24 g (63.5 %).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = - 0.2 (s, 2H, OH), 1.46 (s, 6 H,  $CCH_3$ ), 1.95 (s, 12 H, *o*- $CH_3$ ), 2.34 (s, 6 H, *p*- $CH_3$ ), 4.73 (s, 1 H, CH), 6.75 (s, 4 H, Ar-H).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 17.90 (*o*- $CH_3$ ), 21.00 (*p*- $CH_3$ ), 22.80 ( $CCH_3$ ), 93.80 ( $\gamma$ -C), 128.70 (*m*-Ar), 131.10 (*o*-Ar), 132.10 (*p*-Ar), 145.60 (*i*-Ar), 167.30 ( $\beta$ -C).

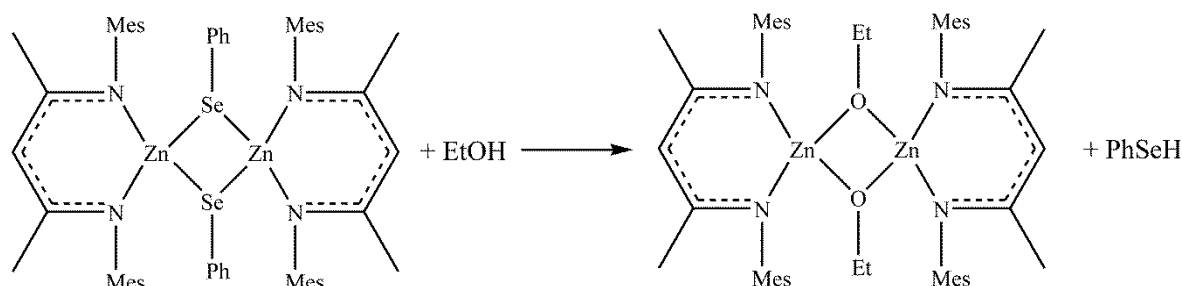
**$^{77}Se$ -NMR** (57 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 147 ppm.

**IR:**  $\nu$ = 3667, 2911, 2853, 1524, 1398, 1276, 1204, 1147, 1012, 856, 745, 727, 600, 502, 433  $cm^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 271 °C.

### 6.4.30 Synthese von $[MesnacnacZnOEt]_2$ (20)

#### Methode A:



#### Ansatz:

$[MesnacnacZn-SePh]_2$  0.05 g (0.091 mmol)

EtOH 5.3  $\mu$ L (0.091 mmol)

$[MesnacnacZn-SePh]_2$  wird in Fluorbenzol gelöst und Ethanol wird mittels einer Eppendorf-Pipette hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Kolben bei +18 °C über Nacht gelagert. Es resultieren farblose Kristalle, die durch Filtration isoliert werden.

**Ausbeute:** 0.27 g (67.5 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 1.18 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.92 (s, 12 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.38 (s, 6 H,  $p\text{-CH}_3$ ), 3.79 (q, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.77 (s, 1 H, CH), 6.89 (s, 4 H, Ar-H).

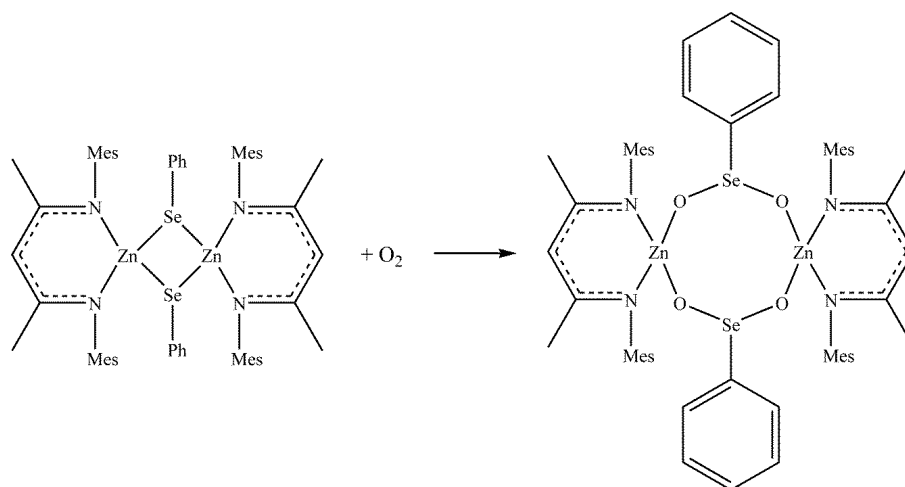
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 18.32 ( $o\text{-CH}_3$ ), 20.93 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.37 ( $p\text{-CH}_3$ ), 22.96 ( $\text{CCH}_3$ ), 60.05 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 94.78 ( $\gamma\text{-C}$ ), 128.85 ( $m\text{-Ar}$ ), 130.26 ( $o\text{-Ar}$ ), 132.12 ( $p\text{-Ar}$ ), 145.63 ( $i\text{-Ar}$ ), 167.67 ( $\beta\text{-C}$ ).

**$^{77}\text{Se-NMR}$**  (57 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 147 ppm.

**IR:**  $\nu$ = 2964, 2913, 2834, 2853, 1544, 1523, 1403, 1261, 1202, 1148, 1021, 856, 798, 724, 685, 661, 632, 573, 532, 484, 453, 388  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 230 °C.

### 6.4.31 Synthese von $[\text{MesnacnacZnO}_2\text{SePh}]_2$ (21)



#### Ansatz:

$[\text{MesnacnacZn-SePh}]_2$	0.14 g (0.13 mmol)
$\text{O}_2$	Überschuss

$[\text{MesnacnacZn-SePh}]_2$  wird in Fluorbenzol gelöst. In den Reaktionskolben wird trockenes  $\text{O}_2$  eingeleitet und die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur unter dieser Sauerstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und es resultiert ein weißer Feststoff. Kristalle zur Strukturanalyse werden aus einer Fluorbenzol-Lösung bei +18 °C über Nacht erhalten.

**Ausbeute:** 0.08 g (55 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.54 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.91 (s, 6 H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.32 (s, 12 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 4.71 (s, 1 H, CH), 6.64 (s, 2 H, Ar-H), 6.79 (s, 2 H, Ar-H), 6.86 (m, 2 H, Ph- $o\text{-H}$ ), 7.19 (m, 1 H, Ph- $p\text{-H}$ ), 7.67 (d, 2 H, Ph- $m\text{-H}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.82 ( $o\text{-CH}_3$ ), 21.51 ( $p\text{-CH}_3$ ), 23.05 ( $\text{CCH}_3$ ), 95.88 ( $\gamma\text{-C}$ ), 115.69 ( $p\text{-Ph}$ ), 115.97 ( $m\text{-Ph}$ ), 124.41 ( $m\text{-Ar}$ ), 129.30 ( $o\text{-Ar}$ ), 129.72 ( $o\text{-Ph}$ ), 130.46 ( $p\text{-Ar}$ ), 132.36 ( $i\text{-Ph}$ ), 133.08 ( $i\text{-Ar}$ ), 167.65 ( $\beta\text{-C}$ ).

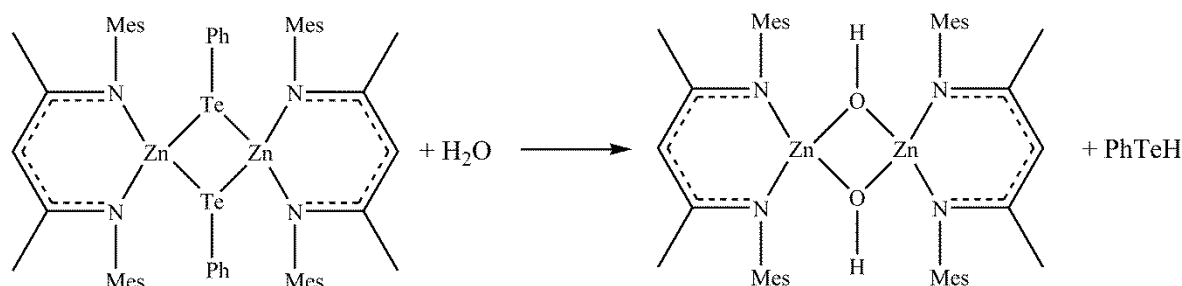
**IR:**  $\nu$  = 2962, 2911, 2854, 1552, 1519, 1452, 1436, 1398, 1375, 1258, 1214, 1199, 1147, 1087, 1062, 1010, 858, 787, 751, 739, 685, 632, 567, 543, 490, 462, 387  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 223 °C.

**Elementaranalyse:** berechn. C 59.4, H 5.80, N 4.77; gef. C 59.9, H 5.95, N 4.11.

### 6.4.32 Synthese von $[\text{MesnacnacZnOH}]_2$ (19)

#### Methode B:



#### Ansatz:

$[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$  0.055 g (0.091 mmol)

$\text{H}_2\text{O}$  1.64  $\mu\text{L}$  (0.091 mmol)

$[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$  wird in Fluorbenzol gelöst und Wasser wird mittels einer Eppendorf-Pipette hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Kolben bei +4 °C über Nacht gelagert. Es resultieren farblose stäbchenförmige Kristalle, die durch Filtration isoliert werden.

**Ausbeute:** 0.24 g (63.5 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = - 0.2 (s, 2H, OH), 1.46 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.95 (s, 12 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.34 (s, 6 H,  $p\text{-CH}_3$ ), 4.73 (s, 1 H, CH), 6.75 (s, 4 H, Ar-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 17.90 ( $o\text{-CH}_3$ ), 21.00 ( $p\text{-CH}_3$ ), 22.80 ( $\text{CCH}_3$ ), 93.80 ( $\gamma\text{-C}$ ), 128.70 ( $m\text{-Ar}$ ), 131.10 ( $o\text{-Ar}$ ), 132.10 ( $p\text{-Ar}$ ), 145.60 ( $i\text{-Ar}$ ), 167.30 ( $\beta\text{-C}$ ).

**$^{125}\text{Te-NMR}$**  (57 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = -3210 ppm.

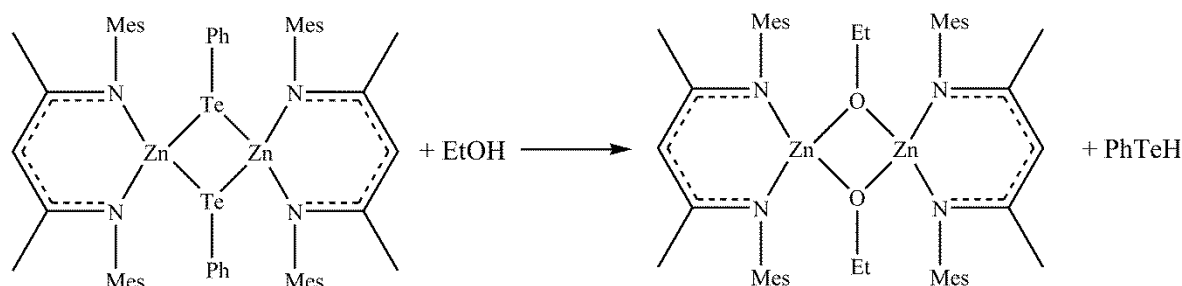
**IR:**  $\nu$ = 3667, 2911, 2853, 1524, 1398, 1276, 1204, 1147, 1012, 856, 745, 727, 600, 502, 433  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 271 °C.



### 6.4.33 Synthese von $[MesnacnacZnOEt]_2$ (20)

#### Methode B:



#### Ansatz:

$[MesnacnacZn-TePh]_2$  0.055 g (0.091 mmol)

EtOH 5.3  $\mu$ L (0.091 mmol)

$[MesnacnacZn-TePh]_2$  wird in Fluorbenzol gelöst und Ethanol wird mittels einer Eppendorf-Pipette hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Kolben bei +18 °C über Nacht gelagert. Es resultieren farblose, die durch Filtration isoliert werden.

**Ausbeute:** 0.27 g (67.5 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 1.18 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.92 (s, 12 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.38 (s, 6 H,  $p\text{-CH}_3$ ), 3.79 (q, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.77 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 6.89 (s, 4 H, Ar-H).

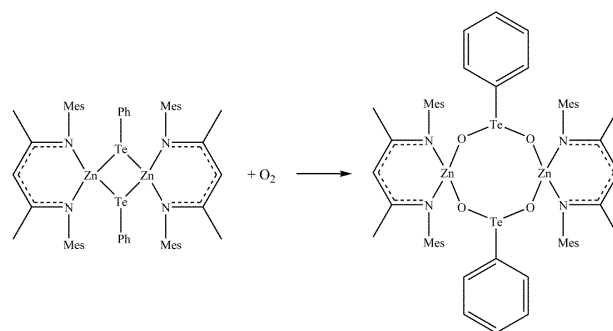
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 18.32 ( $o\text{-CH}_3$ ), 20.93 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.37 ( $p\text{-CH}_3$ ), 22.96 ( $\text{CCH}_3$ ), 60.05 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 94.78 ( $\gamma\text{-C}$ ), 128.85 ( $m\text{-Ar}$ ), 130.26 ( $o\text{-Ar}$ ), 132.12 ( $p\text{-Ar}$ ), 145.63 ( $i\text{-Ar}$ ), 167.67 ( $\beta\text{-C}$ ).

**$^{125}\text{Te-NMR}$**  (57 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = -3210 ppm.

**IR:**  $\nu$ = 2964, 2913, 2834, 2853, 1544, 1523, 1403, 1261, 1202, 1148, 1021, 856, 798, 724, 685, 661, 632, 573, 532, 484, 453, 388  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 230 °C.

#### 6.4.34 Synthese von $[\text{MesnacnacZnO}_2\text{TePh}]_2$ (22)



##### Ansatz:

$[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$	0.055 g (0.091 mmol)
$\text{O}_2$	Überschuss

$[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$  wird in Fluorbenzol gelöst. In den Reaktionskolben wird trockenes  $\text{O}_2$  eingeleitet und die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur unter dieser Sauerstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und es resultiert ein weißer Feststoff. Kristalle zur Strukturanalyse werden aus einer Fluorbenzol-Lösung bei +18 °C über Nacht erhalten.

**Ausbeute:** 0.05 g (38 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.56 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.95 (s, 6 H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.30 (s, 6 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.34 (s, 6 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 4.72 (s, 1 H, CH), 6.65 (s, 2 H, Ar-H), 6.78 (s, 2 H, Ar-H), 7.01 (m, 1 H, Ph- $p\text{-H}$ ), 7.28 (m, 2 H, Ph- $m\text{-H}$ ), 7.78 (d, 2 H, Ph- $o\text{-H}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.17 ( $o\text{-CH}_3$ ), 19.97 ( $p\text{-CH}_3$ ), 20.66 ( $\text{CCH}_3$ ), 94.12 ( $\gamma\text{-C}$ ), 115.05 ( $p\text{-Ph}$ ), 115.33 ( $m\text{-Ph}$ ), 128.66 ( $m\text{-Ar}$ ), 129.82 ( $o\text{-Ar}$ ), 129.92 ( $o\text{-Ph}$ ), 131.72 ( $p\text{-Ar}$ ), 133.34 ( $i\text{-Ph}$ ), 141.57 ( $i\text{-Ar}$ ), 160.77 ( $\beta\text{-C}$ ).

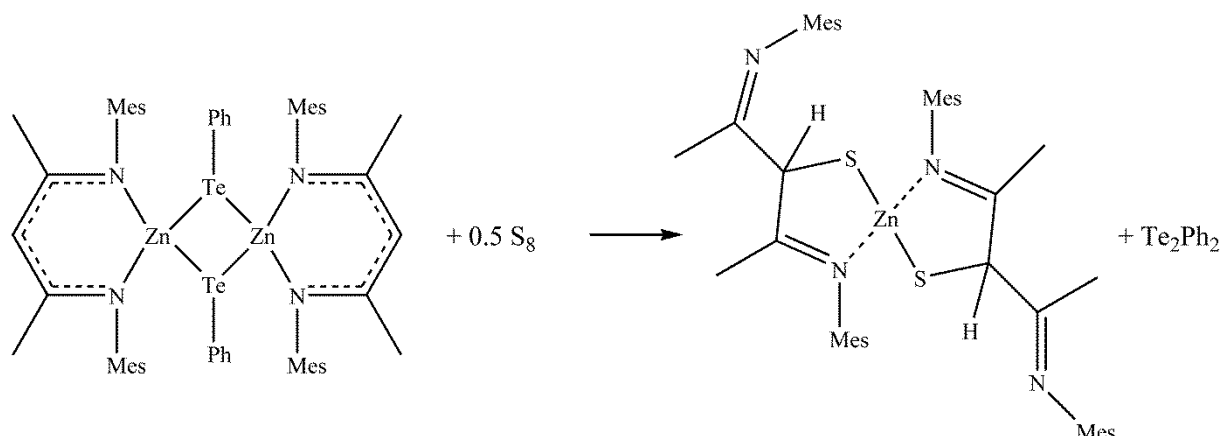
**$^{125}\text{Te-NMR}$**  (95 MHz,  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ , 25 °C):  $\delta$  = 1681 ppm.

**IR:**  $\nu$  = 2962, 2915, 2855, 1592, 1555, 1518, 1493, 1451, 1400, 1376, 1265, 1214, 1198, 1147, 1062, 997, 959, 859, 803, 744, 685, 661, 632, 595, 582, 567, 518, 497, 464, 404, 387  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 246 °C.

**Elementaranalyse:** berechn. C 57.40, H 5.33, N 3.82; gef. C 55.40, H 5.27, N 3.99.

### 6.4.35 Reaktion von $[MesnacnacZnTePh]_2 + S_8$



#### Ansatz:

$[MesnacnacZnTePh]_2$	0.17 g (0.15 mmol)
$S_8$	0.02 g (0.08 mmol)

$[MesnacnacZnTePh]_2$  wird bei Raumtemperatur in Fluorbenzol gelöst und eine  $S_8$ /Toluol-Lösung wird hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Reaktionskolben über Nacht bei +4 °C gelagert. Es resultieren weiße und rote Kristalle, die unter dem Mikroskop getrennt werden können.

**Ausbeute:** 0.065 g (54.2 %).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 1.71 (s, 6 H,  $CCH_3$ ), 2.07 (s, 6 H,  $p-CH_3$ ), 2.15 (s, 12 H,  $o-CH_3$ ), 4.61 (s, 1 H,  $CH$ ), 6.72 (s, 2 H, Ar- $H$ ), 6.79 (s, 2 H, Ar- $H$ ), 6.84 (m, 8 H, Ph- $H$ ), 7.70 (m, 2 H, Ph- $H$ ).

**$^{125}Te$ -NMR** (95 MHz,  $[C_6D_6]$ , 25 °C):  $\delta$ = 415 ( $Te_2Ph_2$ ), - 1915 ppm ( $[Te_{n-x}Zn_x]^{2+}$ ).

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762.
- [2] F.A. Cotton, N.F. Curtis, C.B. Harris, B.F.G. Johnson, S.J. Lippard, J.T. Mague, W.R. Robinson, J.S. Wood, *Science* **1964**, 145, 1305.
- [3] N.Tailuan, W.A.Merrill, C. Ni, H. Lei, J.C. Fettingner, B.D. Ellis, G.J. Long, M. Brynda, P.P. Power, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9255; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 120, 9255.
- [4] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 322.
- [5] R.J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1857.
- [6] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 285.
- [7] P.P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171.
- [8] S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6416.
- [9] C.J. Allan, CLB MacDonald, *Comprehensive Inorg. Chem. II: From Elements to Applications*, **2013**, 1, 485.
- [10] S. Gonzalez-Gallardo, T. Bollermann, R.A. Fischer, R. Murugavel, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3136.
- [11] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354.
- [12] W. Uhl, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 259.
- [13] S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, 27, 457.
- [14] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, 30, 564.
- [15] J. Su, X.-W. Li, R.C. Crittendon, G.H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5471.
- [16] Y. Xie, R.S. Grev, J. Gu, H.F. Schaefer III, P.v.R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G.H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3773.
- [17] F.A. Cotton, A.H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1795.

- [18] T.L. Allen, W.H. Fink, P.P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 407.
- [19] J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6045.
- [20] M.M. Olmstead, R.S. Simons, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11705.
- [21] K.W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2414; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, 30, 564.
- [22] R. Dangi, *Chem. Eng. News* **1997**, 75, 9.
- [23] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2926; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2926.
- [24] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379.
- [25] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 733; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 712.
- [26] A. Schnepf, B. Jee, H. Schnöckel, E. Weckert, A. Meents, D. Lubbert, E. Herrling, B. Pilawa, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7731.
- [27] R. West, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1231; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, 26, 1201.
- [28] M.F. Lappert, P.J. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [29] R. West, M.J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [30] A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191.
- [31] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4587.
- [32] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755.
- [33] M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4241; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 4241.
- [34] P.P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463.
- [35] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R.B. King, H.F. Schaefer III, P.v.R. Schleyer, G.H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069.

- [36] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, 277, 78.
- [37] B. Twamley, C.D. Sofield, M.M. Olmstead, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3357.
- [38] N.J. Hardman, B. Twamley, P.P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2884; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2771.
- [39] T. Sasamori, Y. Arai, N. Takeda, R. Okazaki, Y. Furukawa, M. Kimura, S. Nagase, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 661.
- [40] G. Prabusankar, C. Gemel, P. Parameswaran, C. Flener, G. Frenking, R.A. Fischer, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5634; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 5526.
- [41] S. Kriech, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2977.
- [42] S.P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754.
- [43] J. Overgaard, C. Jones, A. Stasch, B.B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4208.
- [44] C.E. Holloway, M. Melník, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, 1.
- [45] D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov, K. Klinkhammer, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1169; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1100.
- [46] J.D. Corbett, R.K. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2906.
- [47] D.L. Reger, S.S. Mason, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10406.
- [48] X.F. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11006.
- [49] T.M. Greene, W. Brown, L. Andrews, A.J. Downs, G.V. Chertihin, N. Runeberg, P. Pyykko, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7925.
- [50] K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 85, 351.
- [51] Y. Tian, G.-D. Li, J.-S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6622.
- [52] S. Zhen, D. Bae, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 515.
- [53] F. Rittner, A. Seidel, B. Boddenberg, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 24, 127.
- [54] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 306, 411.

- [55] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [56] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez- Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 693.
- [57] D. del Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 12270; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 1244.
- [58] J.F. Van der Maelen, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, S. Garcia-Granda, I. Resa, E. Carmona, M.T. Fernandez-Diaz, G. J. McIntyre, P. Pattison, H.-P. Weber, *Acta Cryst. Sect. B* **2007**, 63, 862.
- [59] Y.M. Xie, H.F. Schaefer III, R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2818.
- [60] M.R. Philpott, Y. Kawazoe, *Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, 776, 113.
- [61] Z.-Z. Liu, W.Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-Q. Li, *Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, 758, 127.
- [62] S. L. Richardson, T. Baruah, M.R. Pederson, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 415, 141.
- [63] Z.-Z. Xie, W.-H. Fang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 404, 212.
- [64] H. S. Kang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4342.
- [65] J. W. Kress, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7757.
- [66] Y. Kan, *Mol. Struct.: THEOCHEM* **2007**, 805, 127.
- [67] M.R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2007**, 333, 201.
- [68] K.K. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1058.
- [69] E. Canadell, O. Eisenstein, J. Rubio, *Organometallics* **2002**, 3, 759.
- [70] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Vol. 6. Auflage*, Teubner, **2008**.
- [71] Z. Zhu, R. C. Fischer, J.C. Fettingner, E. Rivard, M. Brynda, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15068.
- [72] X.J. Yang, J. Yu, Y.Y. Liu, Y.M. Xie, H.F. Schaefer III, Y.M. Liang, B. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, 2363.

- [73] J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H.F. Schaefer III, B. Wu, *Organometallics* **2008**, 27, 5800.
- [74] Y. Liu, S. Li, X.-J. Yang, P. Yang, J. Gao, Y. Xia, B. Wu, *Organometallics* **2009**, 28, 5270.
- [75] P. Yang, X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, C. Zhang, Y.-H. Deng, B. Wu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 5773.
- [76] Y.Z. Wang, B. Quillian, P.R. Wei, H.Y. Wang, X.J. Yang, Y.M. Xie, R.B. King, P v.R. Schleyer, H.F. Schaefer III, G.H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11944.
- [77] Y.C. Tsai, D.Y. Lu, Y.M. Lin, J.K. Hwang, J.S.K. Yu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, 4125.
- [78] I.L. Fedushkin, A. Alexandra, A. Skatova, A.Y.S. Ketkov, O.V. Eremenko, G.K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4380; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4302.
- [79] Z. Zhu, R.J. Wright, M.M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P.P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5939; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5807.
- [80] D.-Y. Lu, J.-S.K. Yu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Y.-C. Tsai; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7611.
- [81] B. Zhou, M.S. Denning, T.A.D. Chapman, J.E. McGrady, J.M. Goicoechea; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2009**, 45, 7221.
- [82] A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15105.
- [83] J. Gao, S. Li, Y. Zhao, B. Wu, X.-J. Yang, *Organometallics* **2012**, 31, 2978.
- [84] C.A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 17,865.
- [85] C.B. Benda, R. Schäper, S. Schulz, T.F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 35, 5964.
- [86] C.B. Benda, T. Köchner, R. Schäper, S. Schulz, T.F. Fässler, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 34, 8944.
- [87] D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 821; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 807.



- [88] M. Carrasco, R. Peloso, I. Resa, A. Rodriguez, L. Sanchez, E. Alvarez, C. Maya, R. Andreu, J.J. Calvente, A. Galindo, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6361.
- [89] P. Jochmann, D.W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8370.
- [90] S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Himmel, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5859; *Angew. Chem Int. Ed.* **2009**, 48, 5748.
- [91] K. Freitag, H. Banh, C. Ganesamoorthy, C. Gemel, R.W. Seidel, R.A. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2013**, 42, 10540.
- [92] M.A. Chillek, T. Braun, B. Braun, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12902.
- [93] K. Freitag, „Molekulare Metallatomarchitektur - Hume-Rothery Phasen inspirierte Molekülchemie“, *Dissertation, Ruhr-Universität Bochum*, **2014**.
- [94] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, 28, 1590.
- [95] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 995.
- [96] S. Schulz, S. Gondzik, D. Schuchmann, U. Westphal, L. Dobrzycki, R. Boese, S. Harder, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2010**, 46, 7757.
- [97] S. Gondzik, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 46, 13599.
- [98] T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R.W. Seidel, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R.A. Fischer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 772.
- [99] T. Bollermann, „Intermetallic Chemistry: Molecular Compounds at the Borderline to Cluster Science“, *Dissertation, Ruhr-Universität Bochum*, **2011**.
- [100] G.J. Kubas, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, 104, 6901.
- [101] G.J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 33.
- [102] G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.J. Vergamini and H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 451.
- [103] R. Brückner: *Reaktionsmechanismen*. 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, **2004**, S. 531.
- [104] I. Elphimoff-Felkin, P. Sarda, *Org. Synth.* **1977**, 56, 101.

- [105] R. Brückner: *Reaktionsmechanismen*. 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, **2004**, S. 776.
- [106] R. Brückner: *Reaktionsmechanismen*. 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, **2004**, S. 435.
- [107] J.S. Denis, W. Butler, M.D. Glick, J.P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5427.
- [108] C. Doring, A.M. Dietel, M.V. Butovskii, V. Bezugly, F.R. Wagner, R. Kempe, *Chem Eur. J.* **2010**, 16, 10679.
- [109] M. Nanjo, T. Oda, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1261.
- [110] M.-S. Liao, Q.-E. Zhang, W.H.E. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5597.
- [111] M. Kaupp, H.G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4179.
- [112] D.H. Kerridge, S.A. Tariq, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1122.
- [113] R. Köppe, P. Henke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8868; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8740.
- [114] C. Escobedo-Martinez, M.C. Lozada, D. Gnecco, R.G. Enriquez, M. Soriano-Garcia, W.F. Reynolds, *J. Chem. Cryst.* **2012**, 42, 794.
- [115] S.J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 865.
- [116] S.J. Bonyhady, S.P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3017; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2973.
- [117] C. Jones, S.J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12315.
- [118] C. Jones, S.J. Bonyhady, S. Nembenna, A. Stasch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2596.
- [119] C. Jones, L. McDyre, D.M. Murphy, A. Stasch, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2010**, 46, 1511.
- [120] M. Ma, A. Stasch, C. Jones, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10669.
- [121] R. Lalrempuia, A. Stasch, C. Jones, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4383.

- [122] S. Nagendran, H.W. Roesky, *Organometallics* **2008**, 27, 457.
- [123] Y. Yu, A.R. Sadique, J.M. Smith, T.R. Dugan, R.E. Cowley, W.W. Brennessel, C.J. Flaschenriem, E. Bill, T.R. Cundari, P.L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6624.
- [124] G. Bendt, S. Schulz, J. Spielmann, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3725.
- [125] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2014**, 50, 927.
- [126] R.E. Cowley, J. Elhaik, N.A. Eckert, W.W. Brennessel, E. Bill, P.L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6074.
- [127] J.A. Below, P.D. Martin, R.L. Lord, S. Groysman, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12335.
- [128] L. Fohlmeister, C. Jones, *Aust. J. Chem.* **2014**, 67, 1011.
- [129] B. Gutschank, M. Bayram, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5495.
- [130] S. Heimann, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4909.
- [131] H.J. Breunig, H. Jawad, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1104.
- [132] H.J. Breunig, H. Jawad, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 257.
- [133] S. Schulz, S. Heimann, J. Friedrich, M. Engenhorst, G. Schierning, W. Assenmacher, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2228.
- [134] S. Schulz, H.W. Roesky, H.J. Koch, G.M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1129.
- [135] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *J. Organomet. Chem.*, submitted.
- [136] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, **2007**.
- [137] S. Schulz, R. Schäper, D. Bläser, C. Wölper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2102.
- [138] K.-Y. Wu, C.-C. Hsieh, Y.-C. Horng, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2085.
- [139] D.C. Haagensohn, D.F. Moser, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1245.

- [140] B. Cohen, D. Mastropaolo, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 2859.
- [141] C.A. Grapperhaus, C.S. Mullins, P.M. Kozlowski, M.S. Mashuta, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2859.
- [142] V.V. Tkashev, E.A. Kondrashkina, L.O. Atovmyan, *J. Struct. Chem.* **1977**, 18, 1049.
- [143] E. Radzewich, M.P. Coles and R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9384.
- [144] S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1342.
- [145] U. Fekl, W. Kaminsky, K.I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6423.
- [146] M.L. Scheuermann, A.T. Luedtke, S.K. Hanson, U. Fekl, W. Kaminsky, K.I. Goldberg, *Organometallics* **2013**, 32 4752.
- [147] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Chen, X. Zhou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2012**, 41, 357.
- [148] A.D. Phillips, G. Laurenczy, R. Scopelliti, P.J. Dyson, *Organometallics* **2007**, 26, 1120.
- [149] L.A.-M. Harris, E.C.Y. Tam, M.P. Coles, J.R. Fulton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2014**, 43, 13803.
- [150] E.C. Brown, I. Bar-Nahum, J.T. York, N.W. Aboeella, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 486.
- [151] S. Marks, T.K. Panda, P.W. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, 39, 7230.
- [152] M.S. Hill, P.B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4694.
- [153] A. Kasani, R. McDonald, R.G. Cavell; *Organometallics* **1999**, 18, 3775.
- [154] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2014**, 50, 1189.
- [155] S. Schulz, J. Spielmann, D. Bläser, C. Wölper, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2011**, 47, 2676.
- [156] H.-Y. Chen, Y.-L. Peng, T.-H. Huang, A.K. Sutar, S.A. Miller, C.-C. Lin, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2012**, 339, 61.

- [157] <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr/se-data.html>, letzter Zugriff: 02.02.2015.
- [158] C.R. Lassigne, E.J. Wells, *J. Chem. Soc., Chem Comm.* **1978**, 956.
- [159] B.M. Chamberlain, M. Cheng, D.R. Moore, T.M. Ovitt, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3229.
- [160] F. Drouin, P.O. Oguadinma, T.J.J. Whitehorne, R.E. Prud'homme, F. Schaper, *Organometallics* **2010**, 29, 2139.
- [161] M. Cheng, A.B. Attygalle, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, , *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11583.
- [162] F. Majoume-Mbe, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Organometallics*, **2005**, 24, 5287.
- [163] M.L. Hvalinka, M.J. McNevin, R. Shoemaker, J.R. Hagadorn, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1815.
- [164] T.J.J. Whitehorne, B. Vabre, F. Schaper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2014**, 43, 6339.
- [165] Eine CSD-Suche für „Zn-O-C“ mit einer Koordinationszahl von „4“ am Zinkatom ergab 351 Ergebnisse mit 8636 Zn-O-Bindungen (durchschnittliche Bindungslänge 1.982 Å; min. 1.47 Å, max. 2.773 Å).
- [166] Eine CSD-Suche für „O-Te-C“ mit einer Koordinationszahl von „3“ am Telluratom ergab 30 Ergebnisse mit 83 Te-O-Bindungen. 13 Ergebnisse beinhalteten 15 interionische oder intermolekulare Te-O Kontakte, die ausgeschlossen wurden (durchschnittliche Bindungslänge 1.913 Å; min. 1.829 Å, max. 1.98 Å).
- [167] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770.
- [168] Eine CSD-Suche für „O-Se-C“ mit einer Koordinationszahl von „3“ am Telluratom ergab 58 Ergebnisse mit 147 Se-O-Bindungen (durchschnittliche Bindungslänge 1.706 Å; min. 1.53 Å, max. 1.76 Å).
- [169] R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 406, 131.
- [170] K. Barral, A.D. Morehouse, J.E. Moses, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1809.

- [171] R. Allmann, R. Hohlfeld, A. Waskowska, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 353.
- [172] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 216.
- [173] A.G. Avent, M.R. Crimmin, M.S. Hill, P.B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1242.
- [174] M.P. Weberski Jr., C.C. McLauchlan, *J. Coord. Chem.* **2008**, 61, 2371.
- [175] F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 119.
- [176] W.J. Evans, J.C. Brady, C.H. Fujimoto, D.G. Giarikos, J.W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 252.
- [177] D.L. Reger, S. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10406.
- [178] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme, **2005**.
- [179] Schwedt, *Analytische Chemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, **2004**.
- [180] M. Otto, *Analytische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, **2006**.
- [181] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, Teubner, **1996**.
- [182] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. vollst. überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, **2005**.

## **8. Verbindungsverzeichnis**

<b>Verbindung</b>	<b>Bezeichnung</b>
$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2$	(1)
$\text{Cp}^*_2\text{Zn}$	(2)
$[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}]_2\text{Zn}_2$	(3)
$\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2$	(4)
$[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$	(5)
$\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$	(6)
$\text{K}_4[\text{ZnBi}_2] \cdot (\text{NH}_3)_{12}$	(7)
$\text{MesnacnacZn}_2\text{Cp}^*$	(8)
$\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Zn}_2\text{Cp}^*$	(9)
$\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{dmap})_2$	(10)
$\text{ZnCl}_2(\text{dmap})_2$	(11)
$(^{\text{Me}}\text{LZn})_2-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})$	(12)
$[\text{MesnacnacS}]_2\text{Zn}$	(13)
$[\text{HC}(\text{PPh}_2=\text{N-Ph})_2]\text{ZnMe}$	(14)
$[\text{HC}(\text{PPh}_2=\text{N-Dipp})_2]\text{ZnMe}$	(15)
$[\text{MesnacnacZn-SePh}]_2$	(16)
$[\text{MesnacnacZn-TePh}]_2$	(17)
$[\text{MesnacnacZn-SPh}]_2$	(18)
$[\text{MesnacnacZn-OH}]_2$	(19)
$[\text{MesnacnacZn-OEt}]_2$	(20)
$[\text{MesnacnacZn-SePh}(\text{O})_2]_2$	(21)
$[\text{MesnacnacZn-TePh}(\text{O})_2]_2$	(22)

## 9. Danksagung

Als erstes möchte ich Herrn **Prof. Dr. Stephan Schulz** danken. Seit meiner Bachelorarbeit bei Ihnen im Arbeitskreis begleiten Sie mich und prägten mich in meiner persönlichen Entwicklung und ebenso in meinem wissenschaftlichen Werdegang. Seitdem schenken Sie mir stets großes Vertrauen in meine Arbeit und ebenso eine hohe wissenschaftliche Freiheit, ohne die die vorliegende Dissertation nicht möglich gewesen wäre. Auch in Zeiten, die nicht immer leicht waren, standen Sie mir mit Rat und Tat zur Seite. Ich danke Ihnen, dass Sie mir die Möglichkeit gegeben haben, auf großen internationalen Konferenzen, wie der ICOMC in Japan, Erfahrungen zu sammeln und dort meine Forschung vorstellen zu können. Ich danke Ihnen für die schönen Jahre bei Ihnen im Arbeitskreis.

Herrn **Prof. Dr. Malte Behrens** danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn **Prof. Dr. Frank Breher** danke ich für die Durchführung der Zyklovoltametrie-Messungen.

Herrn **Dipl.-Ing. Dieter Bläser** und Herrn **Dr. Christoph Wölper** gilt mein Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn **Dr. T. Schaller**, Herrn **Dipl.-Ing. H. Bandmann** und **Frau Beate Römer** danke ich für das Messen der NMR-Proben.

**Dipl.-Ing. Burkhard Hansen** danke ich für ihre Hilfsbereitschaft besonders bei elektronischen und technischen Angelegenheiten.

Ich möchte mich beim gesamten **AK Schulz** für all die Jahre der Zusammenarbeit bedanken. Die gemeinsamen Abende im Haus Brandenburg und im Finkenkrug werden mir fehlen.

Meinen Bürokollegen **Dominik Naglav**, **Anja Neumann** und **Monika Rusek** danke ich für die zahlreichen Gespräche, sei es fachlicher oder privater Natur, und Späße neben dem anstrengenden Laboralltag.

Mit **Dr. Stefan Heimann** und **Dr. Anna Weber** habe ich zusammen im Arbeitskreis von Herrn Professor Schulz als Vertiefungspraktikant angefangen und seitdem zusammengearbeitet. Ich danke euch beiden für die gemeinsame Zeit, die ich mit euch verbringen durfte.



**Michaela Kura** danke ich für die Zeit in der Kletterhalle und für die zahlreichen Motorradtouren, die als Ausgleich zum Laboralltag immer willkommen waren.

**Sara Gerau** danke ich für die zahlreichen Abende, die wir zusammen in Pubs, auf Weihnachtsmärkten, auf Festivals und beim Essen verbracht haben.

**Viktor Heinrichs** und **Dominik Esser** danke ich für die zahlreichen Besuche im Labor, die gemeinsame Studienzeit und ihre jahrelange Freundschaft, die in manch langen und feucht fröhlichen Nächten gefeiert wurde.

Ausdrücklich möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich menschlich und finanziell jederzeit während meines Studiums unterstützt hat und ohne die ich dieses Ziel nicht erreicht hätte.

Zum Schluss möchte ich mich gerne bei meiner Freundin bedanken, die in den letzten zwei Jahren immer für mich da war und immer Verständnis hatte, wenn ich mal bis spät abends oder auch mal am Wochenende im Labor stand. Danke für deine Unterstützung während dieser Zeit.

## 10. Kristallographischer Anhang

### 10.1 Kristallstruktur von $\text{ZnCl}_2(\text{dmap})_2$ (11)

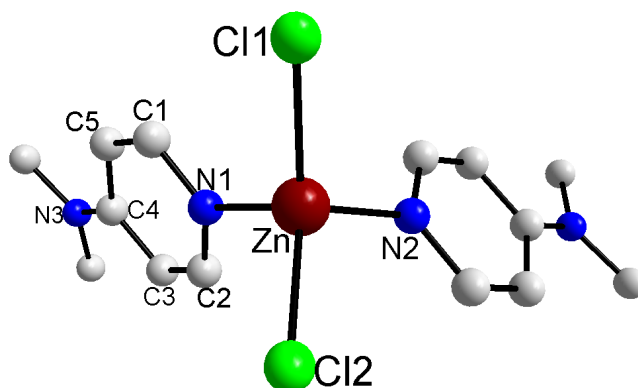


Table 1. Crystal data and structure refinement for sg\_333m.

Identification code	sg_333m	
Empirical formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$	
Formula weight	380.61 Da	
Density (calculated)	$1.420 \text{ g cm}^{-3}$	
F(000)	1568	
Temperature	296(1) K	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.3 mm	
Crystal color	brown	
Crystal description	cylindric	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Pccn</i>	
Unit cell dimensions	$a = 13.619(2) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.306(2) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 18.278(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3561.3(10) \text{ Å}^3$	
Z	8	
Cell measurement reflections used	1175	
Cell measurement theta min/max	$2.69^\circ$ to $20.29^\circ$	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	
Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system	

Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO chi= 0°
Theta range for data collection	2.06° to 23.85°
Completeness to theta = 23.85°	88.9 %
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.678 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75/ 0.30
R(merg) before/after correction	0.1952/ 0.0775
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	19019
Independent reflections	2454 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.2684]
Data / restraints / parameters	988/ 0 /191
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.001
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0501 * P)^2]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0641, <i>wR</i> 2 = 0.1181
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1890, <i>wR</i> 2 = 0.1594
Largest diff. peak and hole	0.365 and -0.330 Å <sup>-3</sup>

## 10.2 Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-PhN}_6\text{Ph})$ (12)

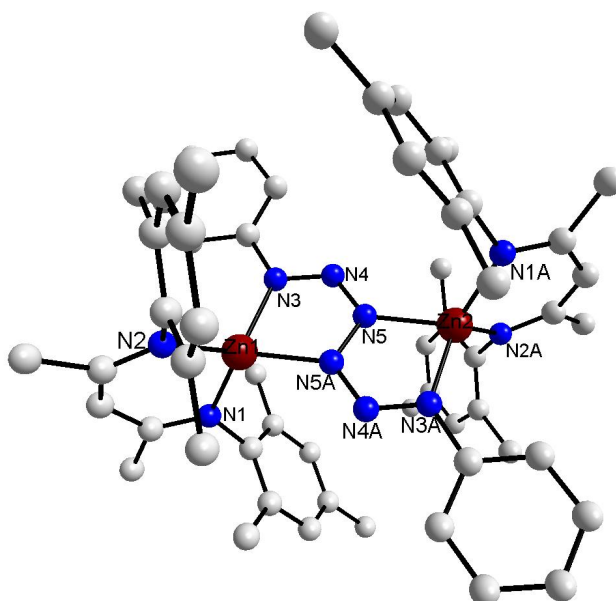


Table 1: Crystal data and structure refinement for sg 510 0m

Identification code	sg_510_0m
Empirical Formula	$\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{FN}_{10}\text{Zn}_2$
Formula weight	1131.05 Da
Density (calculated)	$1.249 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
F(000)	1190
Temperature	180(1)K
Crystal size	0.25 x 0.17 x 0.05mm
Crystal colour	pale orange
Crystal description	tablet
Wavelength (MoK $\alpha$ )	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P2}_{1/n}$
Unit cell dimensions	$a = 12.8569(9) \text{ Å}$ $b = 17.7885(13) \text{ Å}$ $c = 13.5948(10) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104.691(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Unit cell volume	$3007.6(4) \text{ Å}^3$

Z	2
Cell measurement reflections used	9552
$\Theta$ range for cell measurement	2.52 ° to 32.46 °
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 KAPPA II (APEX II detector)
Diffractometer control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
$\Theta$ range for data collection	1.926 ° to 33.260 °
Completeness to $\Theta = 25.242$ °	100.0%
Index ranges	-18 $\leq h \leq$ 19 -25 $\leq k \leq$ 27 -20 $\leq l \leq$ 20
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.848 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction computing	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. transmission	0.75/0.68
$R_{\text{merg}}$ before/after correction	0.0467/0.0342
Computing structure solution	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Computing structure refinement	SHELXL-2012 (Sheldrick, 2012)
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	55228
Independent reflections	11500 ( $R_{\text{int}} = 0.0277$ )
Data / restraints / parameter	8564/ 0/ 360
Goodness-of-fit on $F^2$	1.031
Weighting details	$\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0612P)^2 + 0.9651P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R = 0.0395$ $wR2 = 0.1043$
R indices [all data]	$R1 = 0.0618$ $wR2 = 0.1178$
Largest diff. peak and hole	1.395 (0.98 Å from Zn1) and -0.282 Å <sup>-3</sup>

### 10.3 Kristallstruktur von [MesnacnacS]<sub>2</sub>Zn (13)

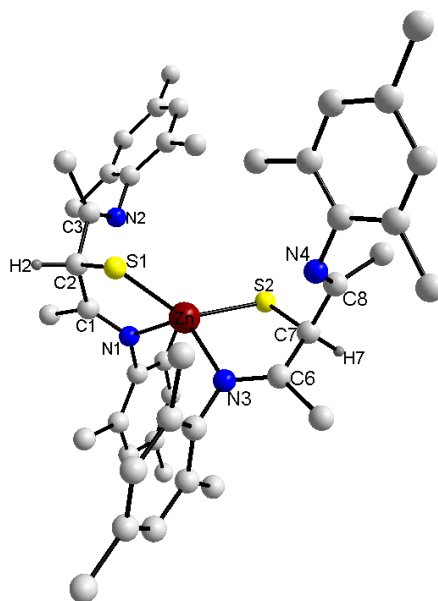


Table 1: Crystal data and structure refinement for sg\_573m.

Identification code	sg_573m
Empirical Formula	C <sub>67</sub> H <sub>75.5</sub> F <sub>3.5</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Zn
Formula weight	1132.80 Da
Density (calculated)	1.233 g · cm <sup>-3</sup>
F(000)	1198
Temperature	180(1)K
Crystal size	0.260 x 0.220 x 0.180mm
Crystal appearance	yellow block
Wavelength (MoK <sub>α</sub> )	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P- 1
Unit cell dimensions	a= 14.135(3) Å b= 14.990(3) Å c= 15.980(3) Å α= 68.815(5)° β= 85.067(5)° γ= 75.136(5)°
Unit cell volume	3051.3(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Cell measurement reflections used	21880

Θ range for cell measurement	2.36° to 28.56°
Diffractionmeter used for measurement	Bruker D8 KAPPA II (APEX II detector)
Diffractionmeter control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Θ range for data collection	1.960° to 28.782°
Completeness to Θ = 25.242° (Θ <sub>max</sub> )	99.3% (98.2%)
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 21
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.524 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction computing	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. transmission	0.75/0.66
R <sub>merg</sub> before/after correction	0.0504/ 0.0407
Computing structure solution	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Computing structure refinement	BRUKER AXS Inc. 2013 Vers. 2013/4
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	58485
Independent reflections	15609 (R <sub>int</sub> = 0.0280)
Reflections with I > 2σ (I)	11832
Data / restraints / parameter	15609/ 35/ 687
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.071
Weighting details	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0521P)^2 + 4.4875P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0499 wR2 = 0.1324
R indices [all data]	R1 = 0.0749 wR2 = 0.1484
Largest diff. peak and hole	0.683 and -0.603 Å <sup>-3</sup> .

## 10.4 Kristallstruktur von [HC(PPh<sub>2</sub>N=Ph)<sub>2</sub>]ZnMe (14)

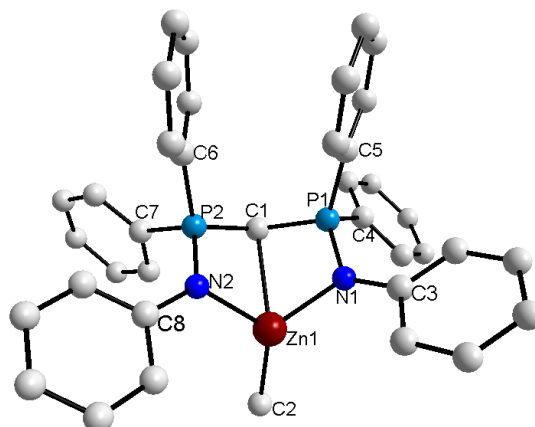


Table 1. Crystal data and structure refinement for sg\_607m.

Identification code	sg_607m	
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Zn	
Formula weight	645.98 Da	
Density (calculated)	1.351 g/cm <sup>-3</sup>	
<i>F</i> (000)	1344	
Temperature	100(1) K	
Crystal size	0.286 x 0.263 x 0.140 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	plate	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.6737(6) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 16.1886(9) Å	<i>β</i> = 105.684(2)°
	<i>c</i> = 17.4517(9) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume	3175.2(3) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	4	
Cell measurement reflections used	20837	
Cell measurement theta min/max	2.20° to 30.46°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area	
detector system		
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO	



Theta range for data collection	1.747° to 30.578°
Completeness to theta= 25.242°	100.0 %
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$ , $-22 \leq k \leq 23$ , $-24 \leq l \leq 24$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.904 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Numerical
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.94/ 0.78
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0543/ 0.0466
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/1
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXL-2013/4
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	70888
Independent reflections	9659 [ $R_{\text{int}} = 0.0421$ ]
Data / restraints / parameters	7623 / 0 / 389
Goodness-of-fit on $F^2$	1.014
Weighting details	$w = 1 / [\sigma^2 (Fo^2) + (0.0391 P)^2 + 1.7863 P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2) / 3$
Final <i>R</i> indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0325$ , $wR2 = 0.0753$
<i>R</i> indices (all data)	$R1 = 0.0510$ , $wR2 = 0.0834$
Largest diff. peak and hole	0.509 and -0.374 Å <sup>-3</sup>

### 10.5 Kristallstruktur von [HC(PPh<sub>2</sub>N=Dipp)<sub>2</sub>]ZnMe (15)

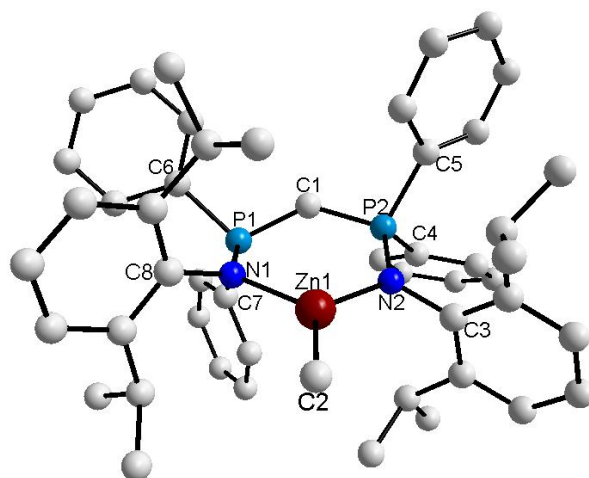


Table 1. Crystal data and structure refinement for sg\_609m.

Identification code	sg_609m	
Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Zn	
Formula weight	814.29 Da	
Density (calculated)	1.210 g/ cm <sup>-3</sup>	
<i>F</i> (000)	1728	
Temperature	100(1) K	
Crystal size	0.180 x 0.140 x 0.080 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	plate	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 14.5256(7) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 18.8997(9) Å	<i>β</i> = 111.5420(10)°
	<i>c</i> = 17.5002(9) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume	4468.7(4) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	4	
Cell measurement reflections used	18147	
Cell measurement theta min/max	2.285° to 30.405°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with	

	APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.651° to 30.594°
Completeness to theta= 25.242°	100.0 %
Index ranges	$-20 \leq h \leq 19$ , $0 \leq k \leq 26$ , $0 \leq l \leq 24$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.656 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	TWINABS Bruker AXS Vers.4/2008
Max. / min. transmission	0.75/ 0.66
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.1095/ 0.0387
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/1
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXL-2013/4
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	92432
Independent reflections	24149 [ $R_{\text{int}} = 0.0418$ ]
Data / restraints / parameters	18990/ 0/ 506
Goodness-of-fit on $F^2$	1.105
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.044 * P)^2 + 9.5845 * P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0433$ , $wR = 0.0985$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0656$ , $wR_2 = 0.1138$
Largest diff. peak and hole	0.431 and -0.525 Å <sup>-3</sup>

## 10.6 Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn-SePh}\}_2$ (16)

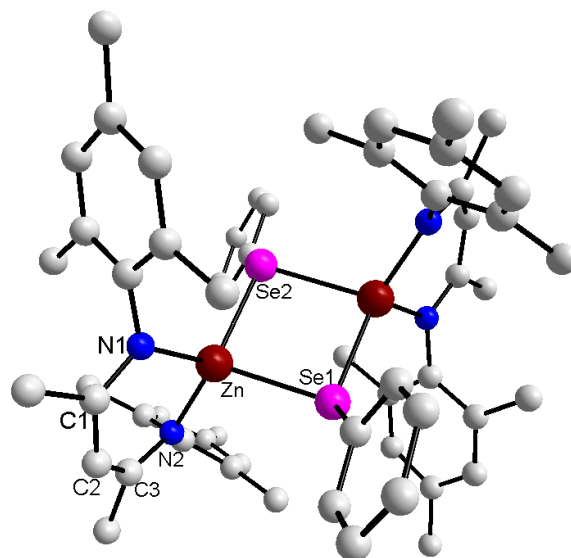


Table 1: Crystal data and structure refinement for sg\_555m

Identification code	sg_555m
Empirical Formula	$\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Se}_2\text{Zn}_2$
Formula weight	1109.82 Da
Density (calculated)	$1.410 \text{ g/cm}^3$
$F(000)$	1144
Temperature	100(1)K
Crystal size	0.150 x 0.070 x 0.050mm
Crystal colour	colourless
Crystal description	prism
Wavelength (MoK $\alpha$ )	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 12.812(3) \text{ Å}$ $b = 15.463(4) \text{ Å}$ $c = 14.313(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112.843(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Unit cell volume	$2613.3(10) \text{ Å}^3$

Z	2
Cell measurement reflections used	9174
$\Theta$ range for cell measurement	2.63° to 38.19°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 KAPPA II (APEX II detector)
Diffractometer control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
$\Theta$ range for data collection	1.814° to 34.573°
Completeness to $\Theta = 25.242^\circ$	100.0%
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 20 -21 ≤ k ≤ 24 -22 ≤ l ≤ 22
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	2.352 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction computing	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. transmission	0.75/ 0.65
R <sub>merg</sub> before/after correction	0.0609/ 0.0431
Computing structure solution	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Computing structure refinement	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	57134
Independent reflections	10912 (R <sub>int</sub> = 0.0382)
Data/ restraints/ parameter	8020/ 0/ 306
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
Weighting details	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0476P)^2 + 1.2180P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0348 wR2 = 0.0828
R indices [all data]	R1 = 0.0615 wR2 = 0.0945
Largest diff. peak and hole	1.516 and -0.857 Å <sup>-3</sup>

## 10.7 Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn-OEt}\}_2$ (20)

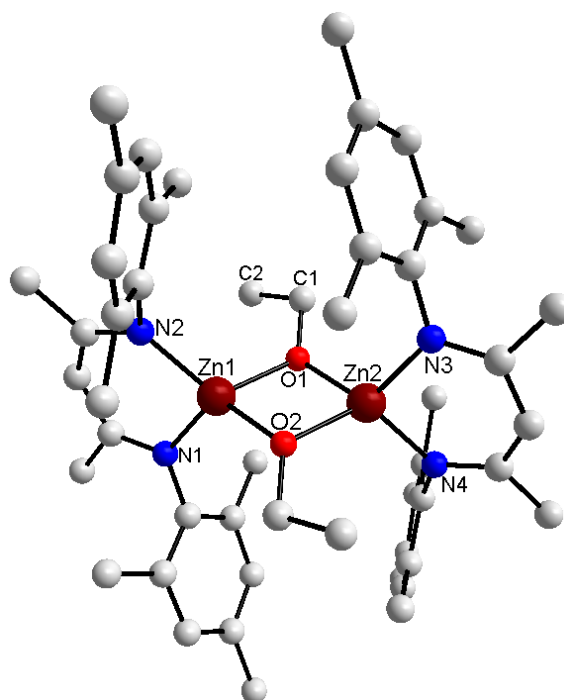


Table 1. Crystal data and structure refinement for sg\_473m.

Identification code	sg_473m	
Empirical formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}_2$	
Formula weight	887.82 Da	
Density (calculated)	$1.251 \text{ g cm}^{-3}$	
$F(000)$	472	
Temperature	170(1) K	
Crystal size	0.330 x 0.280 x 0.170 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	$P \bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 10.6645(7) \text{ Å}$	$\alpha = 72.859(2)^\circ$
	$b = 11.1272(7) \text{ Å}$	$\beta = 73.051(2)^\circ$
	$c = 11.9910(8) \text{ Å}$	$\gamma = 61.825(2)^\circ$
Volume	$1178.84(14) \text{ Å}^3$	
$Z$	1	
Cell measurement reflections used	21401	

Cell measurement theta min/max	2.51° to 29.17°
Diffraction control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffraction measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.807° to 29.223°
Completeness to theta = 25.242°	98.5 %
Index ranges	$-14 \leq h \leq 13$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-16 \leq l \leq 16$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.059 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75/ 0.57
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0676/ 0.0292
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/1
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXL-2013/4
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	31017
Independent reflections	6280 [ <i>R</i> (int)= 0.0224]
Data / restraints / parameters	5662/ 0/ 262
Goodness-of-fit on $F^2$	1.050
Weighting details	$w = 1 / [\sigma^2 (Fo^2) + (0.0656P)^2 + 0.5796P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2) / 3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> >2sigma( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1= 0.0351, <i>wR</i> 2= 0.0985
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1= 0.0407, <i>wR</i> 2= 0.1044
Largest diff. peak and hole	1.896 and -0.280 Å <sup>-3</sup>

### 10.8 Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn-SePh}(\text{O}_2)\}_2$ (21)

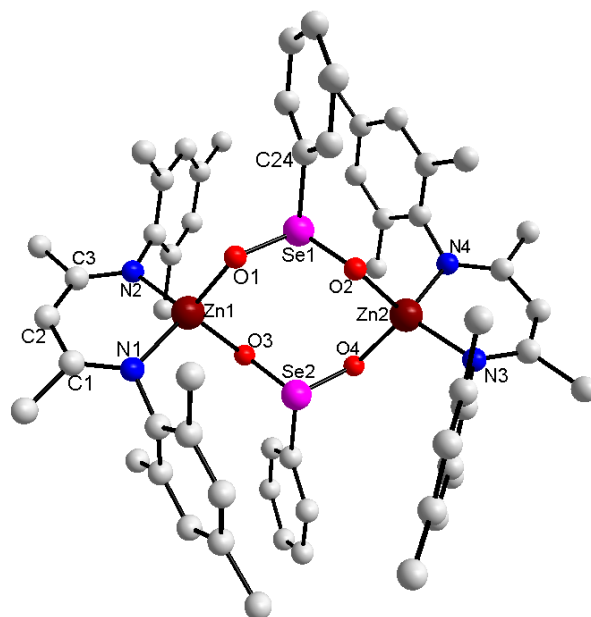


Table 1: Crystal data and structure refinement for sg\_586m.

Identification code	sg_586m
Empirical Formula	$\text{C}_{70}\text{H}_{78}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Se}_2\text{Zn}_2$
Formula weight	1366.02 Da
Density (calculated)	1.425 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	1408
Temperature	100(1)K
Crystal size	0.260 x 0.220 x 0.170mm
Crystal appearance	colourless block
Wavelength (MoK $\alpha$ )	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1/c</sub>
Unit cell dimensions	$a = 12.1286(16)$ Å $b = 15.4456(19)$ Å $c = 17.821(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107.551(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Unit cell volume	3183.1(7) Å <sup>3</sup>
Z	2



Cell measurement reflections used	9659
$\Theta$ range for cell measurement	2.51° to 31.52°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 KAPPA II (APEX II detector)
Diffractometer control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
$\Theta$ range for data collection	2.200° to 31.585°
Completeness to $\Theta = 25.242^\circ$ ( $\Theta_{\max}$ )	100.0% (99.4%)
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17 -22 ≤ k ≤ 22 -25 ≤ l ≤ 26
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	1.954 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction computing	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. transmission	0.75/0.62
R <sub>merg</sub> before/after correction	0.0569 / 0.0358
Computing structure solution	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Computing structure refinement	BRUKER AXS Inc. 2013 Vers. 2013/4
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	63707
Independent reflections	10600 (R <sub>int</sub> = 0.0276)
Reflections with I > 2σ (I)	9074
Data / restraints / parameter	10600/ 0/ 427
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Weighting details	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0318P)^2 + 2.0376P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0259 wR2 = 0.0644
R indices [all data]	R1 = 0.0357 wR2 = 0.0691
Largest diff. peak and hole	0.924 and -0.308 Å <sup>-3</sup>

## 10.9 Kristallstruktur von $\{[\text{HC}(\text{CMeN-Mes})_2]\text{Zn-SePh}(\text{O}_2)\}_2$ (22)

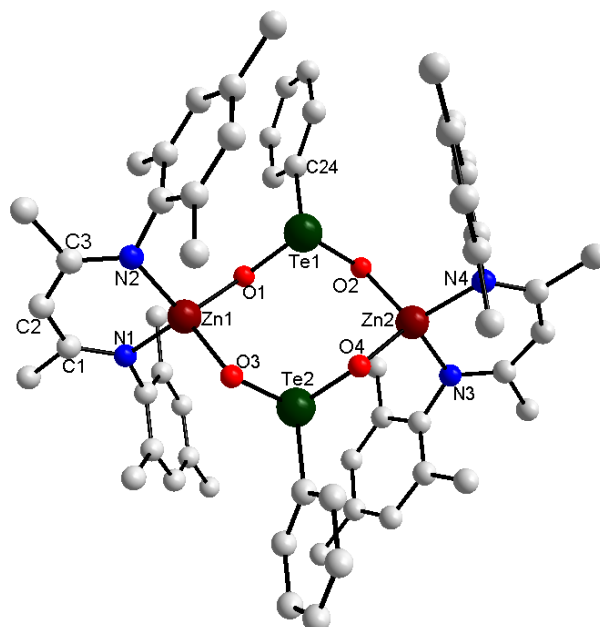


Table 1. Crystal data and structure refinement for sg\_530m.

Identification code	sg_530m	
Empirical formula	$\text{C}_{58} \text{H}_{68} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{Te}_2 \text{Zn}_2, 2(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{F})$	
Formula weight	1463.30 Da	
Density (calculated)	$1.485 \text{ g cm}^{-3}$	
$F(000)$	1480	
Temperature	180(1) K	
Crystal size	0.170 x 0.150 x 0.150 mm	
Crystal color	colorless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P 2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 12.3389(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.5903(4) \text{ Å}$	$\beta = 107.5790(10)^\circ$
	$c = 17.8480(5) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3273.03(15) \text{ Å}^3$	
$Z$	2	
Cell measurement reflections used	36523	
Cell measurement theta min/max	$2.21^\circ$ to $31.55^\circ$	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	

Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.731° to 31.584°
Completeness to theta = 25.242°	98.4 %
Index ranges	$-17 \leq h \leq 18$ , $-22 \leq k \leq 22$ , $-26 \leq l \leq 25$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.662 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75/ 0.68
$R_{\text{merg}}$ before/after correction	0.0452/ 0.0374
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/1
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXL-2013/4
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	73231
Independent reflections	10619 [ $R_{\text{int}} = 0.0257$ ]
Data / restraints / parameters	9026/ 0/ 348
Goodness-of-fit on $F^2$	1.051
Weighting details	$w = 1 / [\sigma^2 (Fo^2) + (0.0356P)^2 + 2.2306P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2) / 3$
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0260$ , $wR2 = 0.0659$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0352$ , $wR2 = 0.0719$
Largest diff. peak and hole	0.835 and -0.742 Å <sup>-3</sup>

## **11. Lebenslauf**

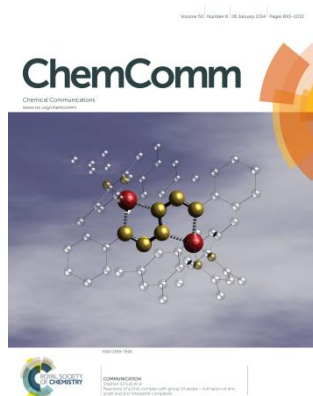
Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## 12. Promotionsliste

### *Publikationen in Fachzeitschriften*

- [1] S. Schmidt, S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2009**, 28, 4371.
- [2] S. Schulz, S. Gondzik, D. Schuchmann, U. Westphal, L. Dobrzycki, R. Boese, S. Harder, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 7757.
- [3] S. Gondzik, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13599.
- [4] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 927. Highlight als Inside-Cover.



- [5] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 1189.
- [6] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *J. Organomet. Chem*, submitted.

### *Posterbeiträge auf Kongressreisen*

- [7] „Synthesis and Reactivity of Zinc(I) Complexes“, **2010**, XV Wöhler-Tagung in Freiburg.
- [8] „Synthesis and Reactivity of Zinc(I) Complexes“, **2011**, XIX European Conference on Organometallic Chemistry in Toulouse/Frankreich.
- [9] „Zinc(I) Complexes as Reduction Reagent“, **2013**, GdCh Wissenschaftsforum in Darmstadt.
- [10] „Zinc(I) Complexes: Synthesis and Reactivity“, **2014**, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry in Sapporo/Japan.
- [11] „Zinc(I) Complexes: Synthesis and Reactivity“, **2014**, XVII Wöhler-Tagung in Saarbrücken.



Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Synthese und Reaktivität von niedervalenten Zinkverbindungen“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe. Weiterhin erkläre ich, dass diese Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.



---

Essen, den 13.04.2015    Sebastian Gondzik